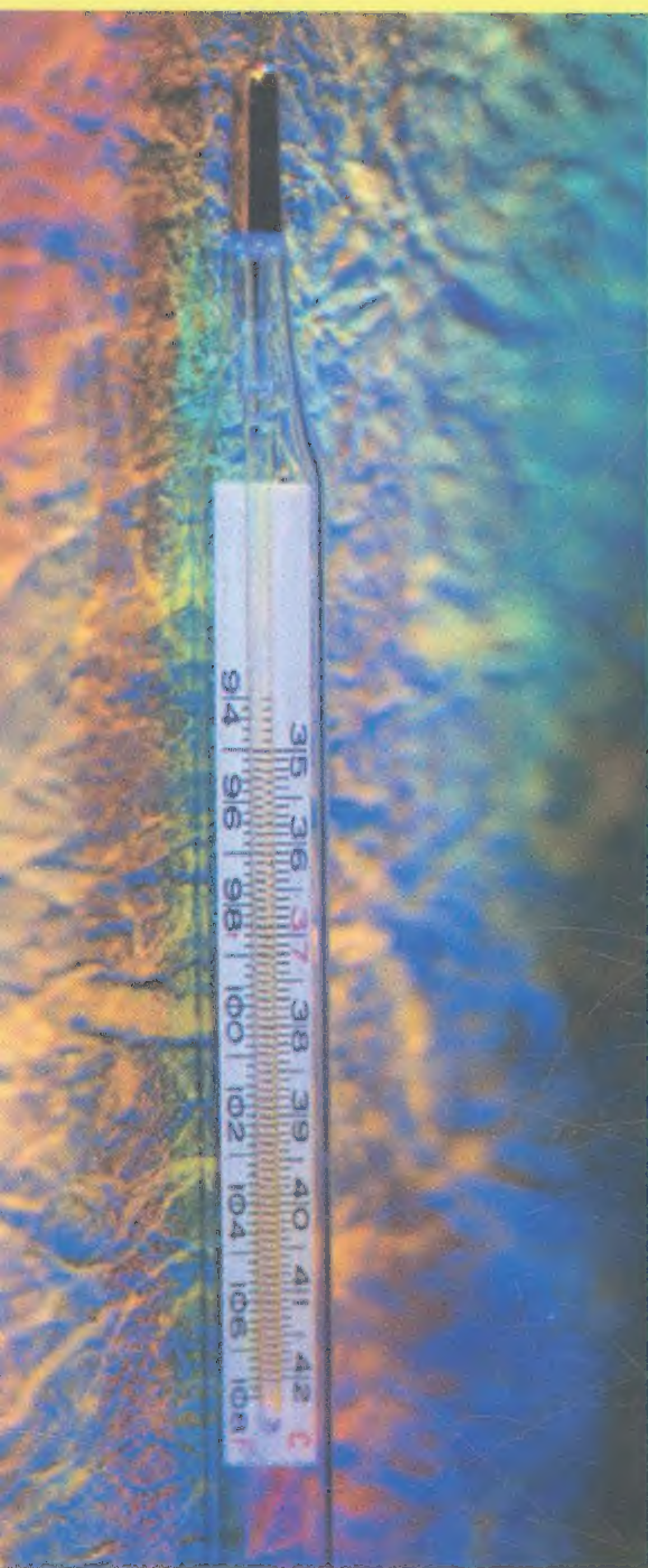


# الكيمياء الفيزيائية العملية



أ.د. محمد مجدي واصل  
أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم  
جامعة الأزهر

دار النشر للجامعات





**الكيمياء الفيزيائية العملية**

**بطاقة فهرسة**  
**فهرسة أثناء النشر إعداد الهيئة العامة لدار الكتب والوثائق القومية**  
**إدارة الشئون الفنية**

واصل، محمد مجدي  
الكيمياء الفيزيائية العملية / أ.د. محمد مجدي واصل - ط ١ -  
القاهرة: دار النشر للجامعات، ٢٠٠٨.  
٢٠٠ ص، ٢٤ سم  
تدمك ٠ ٢٥٤ ٣١٦ ٩٧٧  
١ - الكيمياء الفيزيائية  
أ - العنوان

٥٤١,٣

حقوق الطبع: محفوظة للناشر

الناشر: دار النشر للجامعات

رقم الإيداع: ٢٠٠٨/٢٦٧٤

الترقيم الدولي: I.S.B.N: 977 - 316 - 254 - 0

العدد: ٢/٢٠٥

مدير: لا يجوز نسخ أو استعمال أي جزء من هذا الكتاب

بأي شكل من الأشكال أو بأية وسيلة من الوسائل

(المعروفة منها حتى الآن أو ما يستجد مستقبلاً)

سواء بالتصوير أو بالتسجيل على أشرطة أو أقراص

أو حفظ المعلومات واسترجاعها دون إذن كتابي من

الناشر.



**دار النشر للجامعات**

ص.ب (١٣٠) محمد فريد القاهرة ١١٥١٨  
ت: ٢٦٣٤٧٩٧١ - ٢٦٣٢١٧٥٣ ف: ٢٦٤٤٠٠٩٤

E-mail: darannshr@link.net

# **الكيمياء الفيزيائية**

## **العملية**

**أ.د. محمد مجدي واصل**

**أستاذ الكيمياء الفيزيائية بكلية العلوم  
جامعة الأزهر**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## الإهداء

إلى روح أبي وأمي.....

إلى زوجتي وأولادي.....

إلى أحفادي.....

( نور الدين ، ومحمد ، وجنى ، وحنين ، وروان )

إلى كل الباحثين والدارسين .....

في مصر والعالم العربي .....

أ . د محمد مجدي واصل



## المقدمة

الكيمياء الفيزيائية تعد أحد أهم فروع الكيمياء ، وذلك لتنوع تطبيقاتها في المجالات المختلفة ذات الأهمية البالغة من النواحي العلمية والعملية ، وإجراء تجارب في الكيمياء الفيزيائية يحتاج إلى طرق مدروسة للتوصل إلى الهدف المنشود .

وبالرغم من ظهور عدد من الكتب في الكيمياء الفيزيائية ، إلا أن وجود مراجع بالمكتبة العربية في التجارب العملية يعد نادراً . لذا فإن وجود مرجع باللغة العربية في هذا المجال أصبح طلباً ملحاً حتى يتمكن الطالب والباحث العربي من التحصيل والتدريب العملي الجيد والسهل ، ومتابعة كل ما يستجد في هذا المجال باللغة العربية .

ويسعدني أن أتقدم بهذا العمل البسيط " الكيمياء الفيزيائية العملية " والذي حاولت فيه شرح التجارب بصورة علمية سهلة حيث يحتوي على أكثر من خمسين تجربة عملية في الكيمياء الفيزيائية ، وأسأل الله العلي القدير أن أكون قد وفقت في إعطاء هذا الموضوع جزءاً من حقه .

كما يشتمل هذا الكتاب على العديد من التجارب في معظم مجالات الكيمياء الفيزيائية مثل الحركية الكيميائية ، وكيمياء السطوح ، وكيمياء

المحاليل ، وقاعدة الصنف ، والكيمياء الحفزية ، والكيمياء الضوئية ،  
والكيمياء الغروية ، والكيمياء الحرارية وغير ذلك .

ولقد روعي في هذا الكتاب " الكيمياء الفيزيائية العملية " التبسيط قدر  
الإمكان مع توضيح النظرية الأساسية التي يتم إجراء التجربة من أجلها .  
وكذلك القواعد العامة لإجراء التجارب العملية لطلاب كليات العلوم والتربية  
والهندسة والصيدلة والزراعة والطب البيطري وجميع الدارسين للكيمياء  
الفيزيائية العملية .

وأسأل الله عز وجل أن أكون قد وفقت ، وأن ينتفع بهذا الجهد الرواد الأعظم  
من طلاب الجامعات والدارسين والباحثين والعاملين في مجال الصناعات  
الكيميائية التي تعتمد على الكيمياء الفيزيائية .

**والله ولي التوفيق .**

**أ.د. محمد مجدي واصل**



## التجربة رقم ( ١ )

### تعيين الوزن الجزيئي باستخدام معادلة فان درفالز

#### النظرية :

يمكن كتابة معادلة الحالة لفان درفالز لمول واحد من غاز كالتالي :

$$(p + a / V^2) (v - b) = RT$$

حيث  $a$  و  $b$  ثابتان . ويعطي الحجم المولي  $V$  بالمعادلة التكعيبية التالية :

$$PV - Pb + a / V - ab / V^2 = RT$$

ويمكن كتابة المعادلة بتعويض  $P / RT$  عن  $1 / V$  بالحد الثالث وإهمال

الحد الصغير  $ab / V^2$  .

$$PV = RT - P \left( \frac{a}{RT} - \frac{b}{V} \right) \quad \dots (1)$$

فإذا علمت قيمتا الثابتين  $a$  و  $b$  . يمكن حساب الحجم المولي لغاز عند

درجة حرارة وضغط التجربة . ويمكن تحديد الوزن الغرامي  $W$  لحجم معلوم من

غاز النتروجين أو ثاني أكسيد الكربون . مثلاً، مقداره  $V$  ليترًا تجريبيًا . عندها :

$$M / \omega = V / r \quad \dots (2)$$

لذا يمكن حساب الوزن الجزيئي  $M$  للغاز .

#### الأدوات والكيماويات :

كرة زجاجية، صندوق خشبي، قارورة ذات فوهة واسعة، سداة مطاطية،

ثلاث حنفيات، برج من جل السليكا، حنفية زجاجية لها شكل  $T$  ، مانوميتر زئبقي،

مضخة تفريغ، أسطوانة من النتروجين أو غاز ثاني أكسيد الكربون، وملاط .



## العملي:

توزن الكرة الزجاجية بعد تفريغها من الهواء ثم تملأ بماء مقطر عند درجة الغليان . بعدها تغمس الكرة بحمام مائي ويتركسان حتى يصل إلى حالة اتزان حراري بحيث تكون حنفية الكرة مفتوحة . بعدها توزن الكرة الزجاجية وهي مملوءة بالماء . عندها يحسب حجم الكرة بمعلومية كثافة الماء بدرجة حرارة التجربة .

تفرغ الكرة، وتنظف بخليط حامض الكروميك ثم تغسل بالماء، ثم تجفف باستخدام الكحول والأيثر، يشحم مفتاح الحنفية بشكل مناسب ، بعدها تفرغ الكرة من الهواء وتوزن ثم تملأ الكرة بغاز النتروجين أو ثاني أكسيد الكربون بضغط أعلى قليلاً من الضغط الجوي .

بعد ذلك تحفظ الكرة بالصندوق الخشبي أثناء ملئها بالغاز، وعند الوصول إلى الاتزان الحراري تفتح الحنفية ذات المسالك الثلاثة ( الحنفية ذات الشكل T ) ويضبط ضغط الكرة بحيث يساوي الضغط الجوي المقروء من البارومتر . بعدها توزن الكرة ومحتوياتها .

وقيم ثابتي فان درفالز (  $b, a$  ) لغازي النتروجين وثاني أكسيد الكربون كالتالي :

$b$		$a$	
نيتروجين	جول.مول <sup>-2</sup>	جول.مول <sup>-2</sup>	مول <sup>-1</sup>
1.3901	0.039131	0.042671	0.039131
ثاني أكسيد الكربون	جول.مول <sup>-2</sup>	جول.مول <sup>-2</sup>	مول <sup>-1</sup>
3.5921	0.042671	0.039131	0.039131

تستخدم هذه القيم عندما يقاس الضغط بالجو والحجم بالليترات . وقيمة ثابت الغازات  $R$  هي 0.08 لتر.جو / مول.°م وباستخدام هذه القيم يمكننا حساب حجم مول واحد من غاز من المعادلة ( 1 ) عند درجة حرارة وضغط التجربة . ويحسب الوزن الجزيئي للغاز من المعادلة ( 2 ) .



## التجربة رقم ( ٢ )

### تعيين كثافة السائل كدالة لدرجة الحرارة

#### النظرية :

كثافة السائل هي كتلة وحدة الحجم منه . إذ تعد وحدة الحجم المقبولة بشكل عام هي المليمتر والتي تعرف بالحجم الذي يشغله جرام واحد من الماء عند درجة الحرارة 4°م ، حيث تكون كثافة الماء بحدها الأقصى عند درجة الحرارة هذه . ويعبر عن كثافة أي سائل عند درجة الحرارة t°م نسبة إلى كثافة الماء بدرجة الحرارة 4°م ، ويرمز لها .

$$d \frac{t(\text{liq.})}{4(\text{H}_2\text{O})}$$

وكثافة سائل عند درجة حرارة معينة t° هي ناتج ضرب كثافة السائل النسبية .

$$d \frac{t(\text{liq.})}{t(\text{H}_2\text{O})}$$

( نسبة وزن حجم معلوم من السائل إلى وزن الحجم نفسه من الماء بدرجة الحرارة نفسها ) بكثافة الماء بدرجة الحرارة نفسها ، أي :

$$d \frac{t(\text{liq.})}{4(\text{H}_2\text{O})} = d \frac{t(\text{liq.})}{t(\text{H}_2\text{O})} \times d \frac{t(\text{H}_2\text{O})}{4^\circ(\text{H}_2\text{O})} = \frac{w'}{w} \times d \frac{t(\text{H}_2\text{O})}{4^\circ(\text{H}_2\text{O})}$$

حيث تمثل w الوزن الظاهري للماء، و w' الوزن الظاهري للسائل وكلاهما عند درجة الحرارة t . وللوصول إلى نتيجة دقيقة يستلزم ضبط الموازين لتجنب تأثير الهواء بتطويف كفة الميزان، أي :

$$d \frac{t^\circ(\text{liq.})}{4(\text{H}_2\text{O})} = \frac{w}{w} \times d \frac{t^\circ(\text{H}_2\text{O})}{4^\circ(\text{H}_2\text{O})} - \frac{0.0012(w' - w)}{w}$$



حيث تمثل 0.0012 كثافة الهواء الوسطية .

ويرتبط حجم  $m$  جرام من السائل عند درجة الحرارة  $t^{\circ}\text{C}$  ،  $V_t$  ، بحجم الكتلة نفسها من السائل  $V_0$  عند درجة الحرارة  $0^{\circ}\text{C}$  بالمعادلة التالية :

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t)$$

$$V_t / m = (V_0 / m) (1 + \alpha t) \quad \text{لذا}$$

$$1 / dt = (1 / d_0) (1 + \alpha t) \quad \text{أو}$$

وحاصل رسم  $(1/dt)$  مقابل  $t$  هو ميل مقداره  $(\alpha / d_0)$  وله تقاطع مقداره  $(1 / d_0)$  عند  $t = 0$  لذا يمكن تحديد قيمة معامل التمدد  $\alpha$  .  
ويعبر الضغط الداخلي للسائل  $P_i$  عن قوى التجاذب - المولية . ويعرف كالتالي :

$$P_i = (J_U / J_V)_T$$

حيث  $U$  الطاقة الداخلية . ويمكن القول إن :

$$P_i = T (\alpha / \beta)$$

إذ تمثل  $\beta$  معامل الانضغاطية .

### الأدوات والكيمائيات :

قنيتان لقياس الكثافة أو بيكنوميتران، مثبت للبيكنوميتر، أغطية للبيكنوميتر، هيكسان حلقي، بنزين وثرموستات عند درجة الحرارة  $25^{\circ}\text{C}$  .

### العملي :

يغسل البيكنوميتر والأغطية ويجففون كلية ثم يوزنون . يملأ البيكنوميتر بالماء المقطر بربط أحد أطرافه بأنبوبة مطاطية ثم يمس الماء برفق حتى يغمر الطرف الآخر بالماء .



وبعد ذلك تعلق البكنوميتر بالثرموستات بحيث تبقى أطرافه خارج سطح سائل الثرموستات وبعد 15-20 دقيقة يتم الاتزان الحراري . يتم ضبط كمية الماء داخل البكنوميتر بحيث يكون ممثلًا من نهاية أحد أطرافه إلى الإشارة الموجودة على الطرف الآخر، وذلك بإضافة بعض قطرات الماء بواسطة وصل قضيب زجاجي حاملاً لبعض قطرات الماء بفوهة أحد الأطراف المملوءة بالماء للتو أو مص بعض الماء بوضع ورقة ترشيح ملتصقة بالفوهة نفسها . بعدها يترك النظام بعض الوقت ليتزن حراريًا إذا اختلف ذلك .

ثم توضع الأغشية على طرفي البكنوميتر الذي يرفع من الثرموستات خارجًا ويجفف بعناية ( يرجى عدم تجفيف البكنوميتر ببشرة اليد ) .

يتم وزن البكنوميتر ومحتوياته بعد أن يصل إلى درجة الجو نفسها . ثم يفرغ البكنوميتر ويجفف مع أغشية وتعاد الطريقة نفسها بملء البكنوميتر بالسائل المطلوب للدراسة .

بحال استعمال قنّان الكثافة عوضًا عن البكنوميتر يجب الاقتصار على إيلاج السدادات بالقناني عند وصول محتوياتها إلى درجة الحرارة المطلوبة، علمًا بأن قناني الكثافة أسهل استخدامًا من البكنوميتر ولأغلب الأغراض تكون دقيقة للحد المطلوب .

تستحصل قيم كثافة الماء بدرجات حرارة مختلفة ثم يرسم شكل بياني من  $(1/dt)$  مقابل  $t$  ويحسب معامل التمدد  $a$  . ويحسب أيضًا الضغط الداخلي لكل سائل علمًا بأن قيم  $\beta$  كالتالي :

الهكسان الحلقي  $1.08 \times 10^4$  ( جو - 1 ) ،

البنزين  $0.94 \times 10^4$  ( جو - 1 ) .

وذلك عند درجة الحرارة 20°م .



## التجربة رقم ( ٣ )

### تعيين الانكسار المولي

النظرية :

يعطي الانكسار النوعي لسائل نقي بالمعادلة التالية :

$$R_s = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

حيث  $n$  معامل الانكسار و  $d$  كثافة السائل . ويعطي الانكسار المولي

بالمعادلة التالية :

$$R_m = R_s \cdot M$$

حيث  $M$  الوزن الجزيئي .

ونلاحظ أن الانكسار المولي خاصية إضافية ( Additive property ) لذا

يمكن بتحديد معرفتها مساهمة مجموعة  $\text{CH}_2$  - بأجزاء مختلفة من السلاسل المتجانسة .

الأدوات والكيمائيات :

مقياس لانكسار الأشعة ، أنبوبة الامتصاص نصف شعرية، قطن طبي،

أثيل الأسيتات، بروبيل الأسيتات، وبيوتيل الأسيتات .

العملي :

تضاء مرآة مقياس الانكسار بنور مصباح، يمكن إجراء القياس

بدرجة حرارة الغرفة، أي لا يربط مؤشر المقياس بمجرى للماء ذي درجة

حرارة ثابتة ويراعى أن تكون القياسات كلها بدرجة الحرارة هذه . توضع

بعض قطرات من السائل على السطح السفلي لمؤشر - مقياس الانكسار



بواسطة الأنبوبة نصف الشعرية . يلاحظ ألا تخدم سطح المؤشر عند تنظيفه فيما بعد، استعمل قطعة من القطن الطبي لذلك ، وتغلق بعدها علبة المؤشر وتثبت بمسمار الأحكام .

وبالنسبة للسوائل المتطايرة يجب إدخالها خلال فتحة صندوق المؤشر بواسطة قطارة. بعدها يضبط التلسكوب بمجال الخطتين الشعريين المتقاطعين ولتوضيح رؤيتهما تدار فتحة المنظار . ثم يضبط المعدل ( Compensator ) لتكون الحافة المظلمة منطبقة على خط تقاطع الخطتين الشعريين بحيث تتلاشى الحاشية الملونة ويكون هناك حد فاصل وبدون تدرج بين اللون الأبيض واللون القاتم . ثم يقرأ معامل الانكسار على المقياس بواسطة منظار القراءة .

وبعد ذلك يتم تعيين معاملات الانكسار لأيثيل الأسيتات، بروبيل الأسيتات وبيوتيل الأسيتات، وتكون النتائج بصيغة جدول بالعناوين التالية :

**Ester , n , t°c , d , Rs , M , Rm**

تستحصل كثافات أثيل الأسيتات، بروبيل الأسيتات وبيوتيل الأسيتات عند درجة الحرارة t°c من الجداول .

ومن النتائج يمكن حساب مدى مساهمة مجموعة CH<sub>2</sub> - بالانكسار المولي .

تعاد التجربة لمجاميع أخرى متجانسة كالأيثانول، بروبانول والبنتانول أو مع الهكسان، الهكسان الحلقي والبنزين، تناقش النتائج بضوء مبدأ الخاصة الإضافية للانكسار المولي .



## التجربة رقم ( ٤ )

### تعيين اللزوجة كدالة لدرجة الحرارة

النظرية :

اللزوجة هي المقاومة التي يبديها جزء من مائع لجريان جزء ملامس له . ومعامل اللزوجة  $\eta$  هو القوة اللازمة لوحدة المساحات للمحافظة على فرق مقداره وحدة السرعة بين مستويين متوازيين مع المائع المسافة بينهما اسم . وتسمى وحدة اللزوجة بنظام : [ سم . جم ثا ( c.g.s ) ] بـ **Poise** . ويمكن تحديد لزوجة سائل بقياس معدل جريانه بأنبوبة شعرية . ويعطي حجم سائل  $v$  مارًا بأنبوبة شعرية نصف قطرها  $r$  لمدة زمنية مقدارها  $t$  وتحت ضغط ثابت  $P$  بمعادلة **Poliseuille** .

$$V = \frac{\pi P t r^4}{8L\eta} \quad \dots (1)$$

حيث  $L$  طول الأنبوبة . وإذا كانت مقاييس الأنبوبة الشعرية وحجم السائل المتدفق خلالها ثابتين عندها تختزل المعادلة (1) إلى الصيغة التالية :

$$\eta = K.P.t \quad \dots (2)$$

وبالرغم من وجود بعض الصعوبة بتحديد اللزوجة لسائل، يمكننا تحديد النسبة بين لزوجتي سائلين مباشرة باستخدام مقياس اللزوجة . وحيث إن الضغط المحرك لسائل ذي كثافة  $d$  خلال أنبوبة مقياس اللزوجة الشعرية يساوي  $h.d.g$  ، إذا تمثل  $h$  الفرق بمستويي السائل بطرفي الجهاز . وبالرغم من تغير  $h$  خلال التجربة فإن قيمتها البدائية والنهائية متساوية لكل حالة، لذا تتناسب  $P$  مع كثافة السائل . والعلاقة بين اللزوجتين  $\eta_1$  و  $\eta_2$  وللسائلين 1 و 2 نوى الكثافتين  $d_1$  و  $d_2$  هي :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 \cdot t_1}{d_2 \cdot t_2} \quad \dots (3)$$

حيث  $t_1$  و  $t_2$  زمني الجريان، لذا يجب أن يعاير مقياس اللزوجة باستخدام سائل معروف اللزوجة والكثافة كالماء .

ويغير تمدد الزجاج الناتج عند التسخين قيمة كل من  $k$  و  $p$  وزمن الجريان المعتمد على  $1/kp$  ، لذا يجب معايرة مقياس اللزوجة بالماء عند كل درجة حرارة . ويمكن التعبير عن تغير لزوجة السائل مع درجة الحرارة بالمعادلة التالية :

$$\eta = A \cdot e^{E/RT}$$

$$\ln \eta = \frac{E}{RT} + \ln A \quad \text{أو :}$$

حيث  $A$  ثابت و  $E$  مقدار الطاقة اللازمة لوقف عملية الجريان البدائي .

### الأدوات والكيماويات :

مقياس اللزوجة، ساعة توقيت، ماصة مدرجة حجمها 10 مليلترات، ثرموستات لدرجات الحرارة 25°م ، 30°م و 40°م ، أنابيب مطاطية وبنزين .

### العملي :

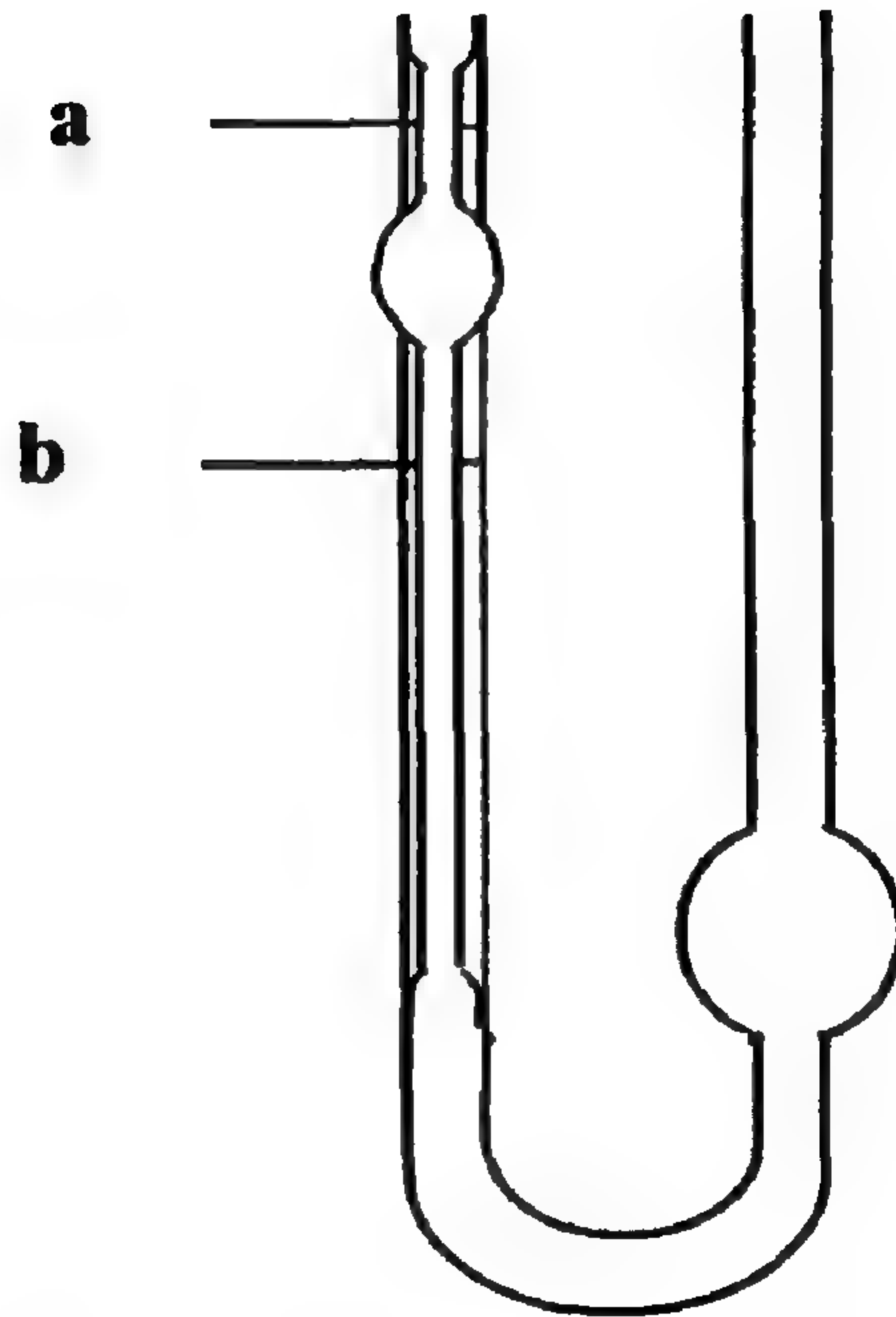
ينظف مقياس اللزوجة بخليط من حامض الكبريتيك والكروميك ثم بالماء ويجفف بعدها ثم يعلق بثرموستات عند درجة الحرارة 25°م ثم يضاف حجم من الماء مقاس بدقة بواسطة الممصة ويترك الماء مدة عشر دقائق ليصل إلى درجة حرارة الثرموستات .

يمص الماء بواسطة أنبوبة مطاطية مربوطة بذراع المقياس حتى العلامة  $a$  يترك السائل بالجريان إلى أسفل ذراع المقياس . يتم



ملاحظة الزمن اللازم لسطح السائل للمرور من العلامة العليا a إلى العلامة السفلى b .

تعاد العملية باستخدام الحجم نفسه من البنزين . وتعاد كل الطريقة عند درجة الحرارة 30°م و 40°م ، ثم يرسم الشكل البياني  $\eta$  مقابل  $1/T$  . إذ يجب أن يكون هذا الشكل البياني خطاً مستقيماً ذا ميل مقداره  $E / 2.303 R$  والذي يعين فيه قيمة  $E$  .



جهاز أوستالد لقياس اللزوجة

## التجربة رقم ( ٥ )

### تعيين حرارة التعادل

النظرية :

يمكن افتراض الأحماض والقواعد القوية المخففة منحلة تمامًا إلى أيوناتها .  
كذلك تكون الأملاح المتكونة من تفاعل الحوامض والقواعد القوية منحلة تمامًا بالمحاليل .

لذا يمكن كتابة تعادل الحامض القوي بالقاعدة القوية كالتالي :

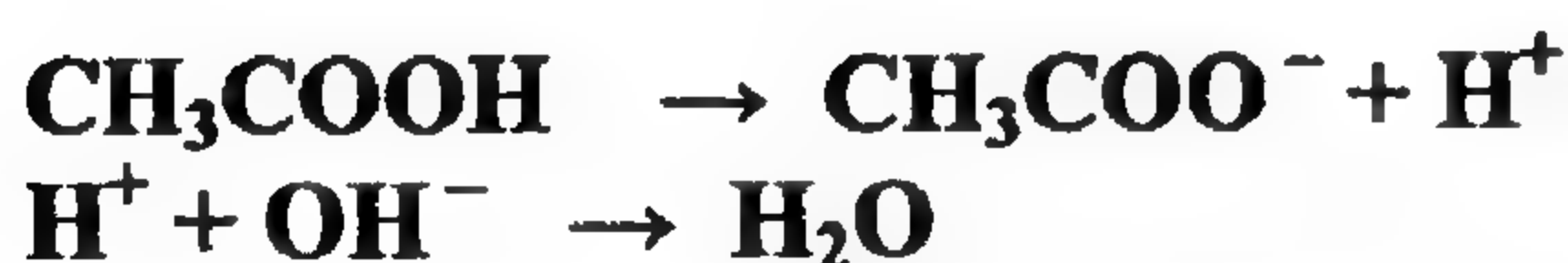


لذا لا يعتمد الأثر الحراري للتفاعل على طبيعة الأيون للحامض  
( الأيون السالب الشحنة ) والكاتيون للقاعدة ( الأيون موجب الشحنة ) .  
وهذا ليس صحيحًا إلم يكن الحامض أو القاعدة متأيّنًا بشكل تام .

حامض الخليك نو تأين جزئي بالمحلول يمكن كتابة تعادله مع هيدروكسيد  
الصوديوم كالتالي :



أو إذا اعتبر كمرحلتين :



وحرارة التعادل بهذه الحالة هي حرارة اتحاد أيونات الهيدروجين وأيونات  
الهيدروكسيد منقوصًا منها الطاقة المستخدمة لتفكيك أي جزيئة غير متأيّنة من  
حامض الخليك .

ويمكن تحديد حرارات التعادل بقياس بسيط للحرارة .



## الأدوات والكيمائيات :

قارورة " ديوار " ثرمس، أنبوبة غليان، قضيب زجاجي، ثرمومترين (  $50 \rightarrow 0^\circ\text{م}$  ) مدرجة لدقة  $0.1^\circ\text{م}$  ، حامض الهيدروكلوريك، هيدروكسيد الصوديوم، حامض الخليك وحامض النتريك .

## العملي :

الخطوة الأولى هي تحديد المكافئ المائي للجهاز حيث يضاف 50 مليلترًا من الماء المقطر مقاسًا إلى قارورة الثرمس مع ملاحظة درجة حرارة الماء ولتكن  $t_1^\circ\text{م}$  . كذلك يضاف 50 مليلترًا إلى قارورة مغموسة بثرموستات عند درجة حرارية حوالي  $30^\circ\text{م}$  ، ثم تترك القارورة ومحتوياتها لتصل إلى التعادل الحراري، ثم تلاحظ درجة حرارة الماء ولتكن  $t_2^\circ\text{م}$  .

يسكب هذا الماء بسرعة بقارورة الثرمس ويحرك بسرعة، ثم تلاحظ أعلى درجة حرارة يصلها الخليط المائي ولتكن  $t_3^\circ\text{م}$  . هنا الحرارة المفقودة من الماء الساخن تساوي الحرارة التي اكتسبها الماء البارد وجدران قارورة الثرمس، لذا

$$50 ( t_2 - t_3 ) = w ( t_3 - t_1 ) + 50 ( t_3 - t_1 )$$

حيث تمثل  $w$  المكافئ المائي لقارورة الثرمس .

ونلاحظ أنه بوجود 50 مليلترًا من هيدروكسيد الصوديوم العياري والخالي من الكربونات بقارورة الثرمس و 50 مليلترًا من حامض الهيدروكلوريك العياري بأنبوبة الغليان محمولة بسدادة الثرمس . حيث يحرك المحلولان حتى يصل إلى درجة الحرارة نفسها ولتكن  $t_4^\circ\text{م}$  .

يضرب قعر أنبوبة الغليان بالقضيب الزجاجي ليكسره وبذلك يختلط المحلولان القاعدي والحامضي . يحرك الخليط بسرعة وتسجل أعلى درجة حرارة

يصلها الخليط ولتكن  $t_5$  م ° .

بفرض كتلة المحلول الكلية 100 جرامًا وحرارته النوعية واحد؛ لذا فالحرارة المتحررة عند خلط الحامض والقاعدة تساوي إلى :

$$100 ( t_5 - t_4 ) + w ( t_5 - t_5 ) = Q \text{ cal}$$

والحرارة المتحررة من خلط لتر من الحامض العياري بلتر من القاعدة العيارية تساوي 20 كالوري لذا فحرارة تعادل حامض قوى بقاعدة قوية هي : **20 cal equivalent** .

إلم تكن عياريتا الحامض والقاعدة متساويتين تمامًا فأيهما أضعف يتحكم في استمرارية التفاعل . فإذا كانت  $x$  عيارية المحلول الضعيف والحرارة المتحررة من خلط مليلترًا من الحامض مع 50 مليلترًا قاعدة هي  $Q \text{ cal}$  . فإن حرارة التعادل ستساوي  $^{-1} ( \text{equivalent} ) ( \text{cal} ) 20 Q$  .

ويجب إعادة التجربة باستخدام حامض النتريك مع هيدروكسيد الصوديوم، ومن ثم حامض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم .

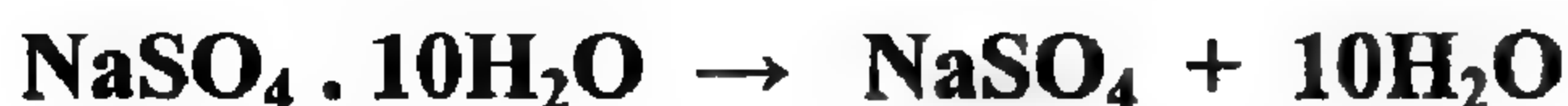


## التجربة رقم ( ٦ )

### تعيين حرارة الانتقال

النظرية :

يمكن حساب حرارة الانتقال  $\Delta H_t$  للتفاعل التالي :



وذلك بمعلومية حرارات الذوبان لمركبي كبريتات الصوديوم فإذا كانت  $\Delta H_d$  حرارة الذوبان للملح اللائقي و  $\Delta H_a$  حرارة الذوبان للملح الحاوي على عشرة جزيئات من الماء فإن :

$$\Delta H_t = \Delta H_d - \Delta H_a$$

يمكن تحديد حرارات الذوبان بقياس حراري بسيط .

الأدوات والكمالويات :

قارورة ثرمس، أنبوبة غليان، قضيب زجاجي، ثرمومتر ( 0 - 50 °م )  
مدرج بمقياس 0.1 °م . كبريتات الصوديوم اللامائية . وكبريتات الصوديوم المائية التي تحتوي على عشرة جزيئات ماء .

العملية :

يحسب المكافئ المائي للجهاز حيث يضاف 100 مليلتر ماء بقارورة الثرمس ويترك ليصل إلى درجة حرارة ثابتة .

تلاحظ درجة الحرارة هذه بوضع 0.01 مول من الملح المائي بحالته الناعمة جدًا في أنبوبة الغليان . يكسر أنبوب الغليان في ماء الثرمس ويحرك الخليط جيدًا، ثم تلاحظ أعلى درجة حرارة يصلها الخليط . من النتائج تحسب  $\Delta H_d$  يجفف بعض من كبريتات الصوديوم اللامائية بالفرن ثم يبرد بالمجفف تحسب  $\Delta H_a$  بطريقة مماثلة للسابقة ، تحسب  $\Delta H_t$  وتسجل درجة الحرارة الوسطى التي تم حساب  $\Delta H_t$  عندها .

# التجربة رقم ( ٧ )

## تعيين حرارة التبخر

النظرية :

تعرف حرارة التبخر المولية لمائل بأنها الحرارة اللازمة لتحويل مول واحد من السائل إلى الطور البخاري . يستفاد من معرفة حرارة التبخر المولية لحساب ثابت درجة الغليان للسوائل أو ارتفاع درجة الغليان المولية  $K_v$  المعطاة بما يلي :

$$K_v = \frac{RT_0^2}{\Delta H_v \cdot n}$$

وحرارة التبخر المولية يعبر عنها كما يلي :

$$\frac{\Delta H_v}{T_0} \approx 21$$

وكنتيجه يبين القانون أن زيادة الإنتروبي للسائل المتبخر عند درجة غليانه النظامية تقارب :  $( \text{mole}^{-1} ) ( \text{C}^{-1} ) ( \text{cal} ) 21$  .

الأدوات والكيماويات :

قارورة ثرمس، مكثف، ساعة إيقاف، وحدة تسخين كهربائية ( 30 - 50 w ) ، أميتر، مقياس فولتية، مقاومة متغيرة، مزود تيار D.C ، رابع كلوريد الكربون .

العملي :

يملأ الثرمس حتي ثلثيه برابع كلوريد الكربون . توصل الدائرة الكهربائية بجهاز التسخين وينظم التيار بحيث يستمر التقطير برفق وبمعدل قطرة بالثانية، وعندما يصل النظام إلى الاتزان الحراري أي بعد جمع حوالي 50



مليلترًا من المقطر، يبدل بوعاء جمع المقطرات بدورق موزون وتشغل ساعة الإيقاف باللحظة نفسها .

ويجب أن تستمر قراءة الفولتية والتيار ثابتة حتى يجمع 50 مليلترًا من المقطرات بالدورق الموزون ثم يزاح بعدها الدورق وتوقف ساعة الإيقاف وفي الزمن نفسه يوزن الدورق ومحتوياته .

فإذا كانت شدة التيار  $I_1 A$  ، والفولتية  $V_1 V$  وزمن التجربة  $t_1$  ثانية ، فإن الطاقة الكهربائية المصروفة :

$$(V_1 I_1 t_1) / 4.18 \text{ cal}$$

وتتوزع هذه الكمية من الحرارة كجزء لتبخر السائل وجزء آخر مفقود من الجهاز للوسط الخارجي . فإذا كانت الحرارة المولية لتبخر رابع كلوريد الكربون  $(\Delta H_v, \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1})$  ، وزن المقطرات  $w_1 g$  ، الوزن الجزيئي لرابع كلوريد الكربون  $M$  ومعدل الحرارة الضائعة من الجهاز  $h \text{ cal sec}^{-1}$  عندها :

$$\frac{V_1 \cdot I_1 t_1}{4.18} = \frac{w_1 \Delta H_v}{M} + h t_1 \quad \dots (1)$$

تعاد التجربة باستخدام تيار كهربائي مقداره 0.8 – 0.7 من قيمة التيار السابق، عندها تستحصل علاقة أخرى ثانية وهي :

$$\frac{V_2 \cdot I_2 t_2}{4.18} = \frac{w_2 \Delta H_v}{M} + h t_2 \quad \dots (2)$$

وبحل المعادلتين (1) و (2) يمكن حذف الحرارة المفقودة  $h$  وحساب قيمة  $\Delta H_v$  . وبحساب حرارة التبخر المولية لرابع كلوريد الكربون يمكننا حساب ارتفاع درجة غليانه .

## التجربة رقم ( ٨ )

### تعيين الضغط البخاري لسائل كدالة لدرجة الحرارة

النظرية :

العلاقة بين الضغط البخاري للسائل ودرجة الحرارة

بمعادلة Clausius – Clapeyron .

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \dots (1)$$

بفرض أن حرارة التبخر ثابتة، يعطي تكامل المعادلة ( 1 ) .

$$\text{Log } P = - \frac{\Delta H}{2.303 RT} + \text{ثابت}$$

حيث  $\Delta H$  هي حرارة تبخر السائل .

بتحديد الضغط البخاري لسائل عند عدة قيم لدرجة الحرارة، ورسم

$\log P$  مقابل  $1/T$  يعطي خطأ مستقيماً شريطة أن  $\Delta H$  ثابتة في مجال درجات

الحرارة المدروسة . ويمكن تحديد  $\Delta H$  من ميل هذا الشكل .

الأدوات والكيماويات :

جهاز لقياس الضغط البخاري، بصلة زجاجية، مضخة ماء، ترمومتر

مدرج بمقياس 0.1° م ، كأس كبير وبنزين .

العملي :

تملأ بصلة زجاجية صغيرة بالبنزين، وتلك بتسخينها بفرن

ثم غمسها بكأس مملوء بالبنزين . ثم توصل بالترمومتر بحيث



تكون بصلة الترومتر قريبة جدًا من بصلة الزجاج المملوءة بالبنزين . يثبت بالترمتر بسدادة الوعاء الحاوي على ماء بحيث تغمر بصلة البنزين الزجاجية. يغمس الوعاء بكأس الماء الكبير والحاوي على خلط .

يسخن الجهاز برفق شديد لتصل درجة الحرارة إلى 30°م . يترك عدة دقائق ليصل إلى الاتزان الحراري . تضبط مضخة الماء وفتحة تسرب الهواء بحيث ينخفض ضغط النظام إلى أن تظهر بعض فقاعات البخار من بصلة البنزين . يقرأ الضغط المبين على المانوميتر .

ثم يضبط ضغط النظام مرة أخرى إلى أن ينقطع مجرى الفقاعات من بصلة البنزين . مرة أخرى يقرأ ضغط المانوميتر . يطرح معدل قراءتي ضغط المانوميتر من الضغط الجوي وتكون النتيجة ضغط بخار البنزين عند درجة حرارة التجربة .

تجرى تجارب أخرى بمجال لدرجة الحرارة 7 - 5 م حتى 75°م ، ومن غير المفضل أن نصل لدرجة حرارة بحيث يغلي الماء . سيلاحظ بالتجربة ارتفاع ضغط بخار البنزين بارتفاع درجة الحرارة .

ومن الضروري عدم دخول الماء إلى بصلة البنزين بأي وقت أثناء التجربة ؛ لذا يجب ضبط الضغط باستمرار حيث لا يغلي الماء مع وجود تيار مستمر من فقاعات بخار البنزين طيلة زمن التجربة إلا عندما يتم القياس . يرسم شكل من  $\log P$  مقابل  $1/T$  وتحدد  $\Delta H$  من الرسم

## التجربة رقم ( ٩ )

### تعيين حرارة المحلول من الذوبانية

النظرية :

يعطي تغير إذابة المادة مع درجة الحرارة بالعلاقة التالية :

$$\frac{d \ln S}{dT} = \frac{\Delta H_2}{RT^2} \quad \dots (1)$$

حيث تمثل  $S$  ذوبان المادة و  $\Delta H$  حرارة المحلول يمكن اعتبار هذه العلاقة بإحدى صيغ المعادلة فانت هوف عند ثبوت الضغط .

بافتراض  $\Delta H$  ثابتة بين درجتَي الحرارة  $T_1$  و  $T_2$  بتكامل المعادلة (1) بينهما .

$$\ln \frac{S_1}{S_2} = \frac{\Delta H}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\text{Log} \frac{S_1}{S_2} = \frac{\Delta H}{2.303 R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 \cdot T_2} \quad \dots (2) \quad \text{أو} :$$

حيث  $S_1$  إذابة المادة عند درجة الحرارة المطلقة  $T_1$

و  $S_2$  إذابة المادة عند درجة الحرارة المطلقة  $T_2$  .

فإذا حدد ذوبان مادة ما عند درجتَي حرارة مختلفتين يمكن حساب حرارة المحلول بتطبيق المعادلة (2) . وإذا استلزمت دقة أكثر بالنتيجة . يمكن عندها تحديد ذوبان المادة بعدة درجات حرارية مختلفة الحصول على  $H$  من رسم  $\text{Log } S$  مقابل  $1/T$  .

الأدوات والكمالويات :

ثمانى قارورات ذات سعة 250 ملييلترًا، ثرموستات عند درجة الحرارة 25°م . 35°م و 45°م و 55°م ، هيدروكسيد الصوديوم بعيارية



M 0.1 ، حامض البنزويك ماصة بسعة 25 ملييلترًا، قطن وأنابيب بلاستيكية .

### العملي :

تؤخذ قارورتان كل منها سعة 250 مل ، ويوضع بكل واحدة 1 جرام من حامض البنزويك ويضاف لكل قارورة 100 مل ماء ساخن بدرجة حرارة حوالي 70°م ، توضع إحدى القارورتين بثرموستات عند درجة الحرارة 25°م والأخرى بثرموستات عند درجة الحرارة 35°م .

كذلك تؤخذ قارورتان ويضاف لكل واحدة 2 جم حامض بنزويك و 100 مل من الماء الساخن ثم توضع إحداهما بثرموستات عند درجة الحرارة 45°م والأخرى بثرموستات عند درجة الحرارة 55°م . تترك المحاليل الأربعة لتصل إلى حالة الاتزان الحراري إذ يحتاج ذلك لحوالي نصف ساعة بتحريكها من فترة لأخرى .

تؤخذ قطعة صغيرة من الأنبوبة المطاطية ويوضع بها بعض القطن ثم تثبت الماصة ذات سعة 25 مل بعدها يمص 25 مل من محلول كل قارورة بسرعة بعد ترك المواد الصلبة الموجودة بالقارورات بالترسب.

ولمنع تبلور المحلول بالماصة تسخن الماصة قليلاً قبل عملية المص بعدها تزال أنبوبة المطاط والتي عملت كمرشح ثم يصب المحلول بقارورات أخرى . يتم معايرة المحاليل المأخوذة من ثرمستر 25°م و 35°م بواسطة هيدروكسيد بهيدروكسيد الصوديوم ذي 0.02 عياري باستخدام الفينول فتالين ككاشف .

بافتراض كثافة المحاليل مساوية للواحد، يحسب نوبان حامض البنزويك بكل 100 مل من الماء عند كل درجة حرارة . تحسب حرارة نوبان حامض البنزويك من المعادلة (2) أو من رسم  $\log S$  مقابل  $1/T$  .

# التجربة رقم ( ١٠ )

## تعيين حرارة الاحتراق

### النظرية :

يمكن حساب حرارة التكوين القياسية لكثير من المركبات العضوية من معرفة حرارة احتراق المادة وحرارة التكوين القياسية لثاني أكسيد الكربون والماء .

ومن الطرق الملائمة لتحديد حرارة الاحتراق يستخدم المسعر الحراري، حيث تحرق المادة بجو من الأوكسجين داخل وعاء مغلق . ويتم التفاعل بهذه الطريقة بثبوت الحجم لذا فالحرارة المتحررة تساوي النقصان بالطاقة الداخلية للمادة .

ويمكن حساب حرارة الاحتراق بثبوت الضغط والتغير بالمحتوى الحراري

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n. R. T$$

للتفاعل من العلاقة التالية :

وتمثل  $\Delta n$  الزيادة بعدد مولات الغاز أثناء التفاعل .

### الأدوات والكيماويات :

مسعر حراري ، ساعة توقيت ، حامض البنزويك ، نفثالين و 0.1 N محلول هيدروكسيد الصوديوم .

### العملي :

يضغط حوالي 1 جم من حامض البنزويك ثم يوزن . يوضع الوعاء الصغير بجفنة حجرة التفجير وتربط أسلاك الاحتراق المتكونة من الحديد أو البلاتين بأقطاب الحجرة والوعاء الصغير .



يتم إدخال مئيليتراً واحداً أو اثنين من الماء إلى الحجرة ثم يشكل الجهاز ، يسخن الأكسجين إلى حجرة التفجير حتى يصبح ضغطه حوالي 20 جو .

توضع حجرة التفجير بوعاء المسعر ويضاف حجم معلوم من الماء بحيث يغمر السطح العلوي لغطاء حجرة التفجير . يجب ألا يختلف وزن الماء بالتجارب اللاحقة عن وزن الماء المضاف هنا بأكثر من جرام واحد .

كما يجب أن تقل درجة حرارة الماء المضاف 2°م عن درجة حرارة الماء الموجود بالغلاف الخارجي ويمكن ملاحظة عدم إحكام غطاء حجرة التفجير بوجود فقاعات غازية بالماء .

يوضع وعاء المسعر بالإثناء ذي الغلاف الخارجي وتثبت الترمومترات والخلاط والأغطية بأماكنها أو بإمكانتها ثم توصل أسلاك غرفة التفجير بدائرة التفجير الكهربائية .

يشغل الخلاط ويترك لمدة خمس دقائق قبل أخذ أي قراءة . ثم تقرأ درجة حرارة ماء المسعر . بعد خمس عشرة دقيقة من البدء ( أي بعد عشر دقائق من قراءة درجة الحرارة ) بضغط مفتاح الإشعال .

سترتفع الآن درجة الحرارة بسرعة لتصل إلى نهاية عظمى ثم تنخفض ببطء . وإذا انخفضت درجة الحرارة بانتظام فيجب استمرار القراءة لمدة عشر دقائق إضافية كما يجب التأكد من درجة حرارة الغلاف الخارجي أثناء التجربة .

تؤخذ حجرة الاحتراق من وعاء المسعر، ويزال الضغط بلطف ثم يفتح غطاء الحجرة وبعد التأكد من حصول الاحتراق التام تغسل الحجرة بقليل من الماء المقطر .

ثم يعاير ماء الغسيل بواسطة 0.1 M من محلول هيدروكسيد الصوديوم لتحديد كمية حامض النتريك المتكونة من نتروجين الهواء الموجود أصلاً بحجرة الانفجار . وإذا كانت أسلاك الإشعال من الحديد يجب وزن الأسلاك غير المحترقة لتحديد الكمية المتأكسدة .

أما حرارة احتراق حامض البنزويك والحديد فهي 6.318 و 1.6 ( كيلوكالوري جم ) على التوالي وحرارة تكوين حامض النتريك المخفف والمتكون من النتروجين، الأكسجين والماء فهي 13.8 ( كيلوكالوري / مول ) . يمكن الآن حساب المكافئ المائي للمسعر بافتراض السعة الحرارية النوعية للماء 1 ( كالوري / جم و م ° ) .

وإذا تأكد X جرام من حامض البنزويك و y جرام من الحديد فإن كمية حامض النتريك المتكونة هي z مول . إذ أن :

$$6318 X + 1600y + 13800 Z = t ( w_1 + w_2 )$$

حيث  $w_1$  وزن الماء الموجود بالمسعر  $w_2$  الوزن المائي المكافئ للجهاز، و t الارتفاع بدرجة الحرارة أثناء التجربة . ويحدد المكافئ المائي للجهاز باستخدام حامض البنزويك كمادة قياسية .

تعاد التجربة باستخدام النفثالين وتحسب حرارة احتراق النفثالين من النتائج، وبافتراض حرارة الاحتراق المحسوبة من التجربة تساوي حرارة الاحتراق القياسية، لذا تحسب حرارة تكوين النفثالين القياسية بمعلومية حرارات التكوين القياسية لثاني أكسيد الكربون والماء :

$H_2O$	( سائل )	$\Delta H^\circ = - 68.32 ( Kcal mol^{-1} )$
$CO$	( غاز )	$\Delta H^\circ = - 94.03 ( Kcal mol^{-1} )$

## التجربة رقم ( ١١ )

### تعيين ثابت الاتزان بطريقة الانتشار

النظرية :

يحدث التفاعل العكسي التالي بالمحاليل المائية كما يلي :



وحسب قانون فعل الكتلة يعطي ثابت الاتزان  $K_c$  بما يلي :

$$K_c = \frac{[KI_3]}{[KI][I_2]}$$

ويمكن تحري الاتزان بدراسة انتشار اليود بين المذيب العضوي والماء، يتبعها دراسة مماثلة وهي انتشار اليود بين المذيب العضوي نفسه ومحلول يوديد البوتاسيوم المائي، إذ تكمننا الدراسة الأولى لحساب معامل التوزع من العلاقة :

$$K = \frac{C_{org}}{C_{aq}}$$

حيث  $C$  تركيز اليود ( تعين بالمعايرة ) .

وإذا لم ينطبق قانون الانتشار على الأنواع العامة لكلا الطبقتين، يمكن حساب تركيز اليود الحر بالطبقة المائية لمحلول يوديد البوتاسيوم  $C_{KI, aq}$  من العلاقة :

$$C_{KI, aq} = \frac{C_{org}}{K}$$

لذا يمكن تعيين اليود المتحد مع يوديد البوتاسيوم لتكوين  $KI_3$  وذلك لإمكانية تحديد اليود الكلي بطبقة يوديد البوتاسيوم بالمعايرة .

وهناك إمكانية إيجاد كمية اليوديد المتحد مع اليود ومعرفة التركيز البدائي لليوديد يمكن معرفة كمية اليوديد غير المتحد بفرق الكميتين . لهذا يمكن حساب قيمة  $K_c$  .



## الأدوات والكيمائيات :

ثلاثة دوارق مع سداداتها ذات حجم 350 سم<sup>3</sup> ، ثوموستات ، N 0.1 من يوديد البوتاسيوم ، يود ، رابع كلوريد الكربون و 0.1N من ثيو كبريتات الصوديوم .

## العملي :

يمزج 20 مليليتراً من محلول رابع كلوريد الكربون المشبع باليود مع 200 مليليتراً ماء بإحدى الدوارق الزجاجية . توضع القنينة بالثرموستات عند درجة الحرارة 25°م ، وتترك ومحتوياتها للوصول إلى الاتزان الحرارية . تتبع الطريقة السابقة نفسها باستخدام 15 مليليتراً من رابع كلوريد البوتاسيوم .

يؤخذ 50 مليليترات من طبقة المحلول المائي و 5 مليلترات من طبقة المحلول العضوي كنماذج من كل خليط ثم تحلل باستخدام 0.1N و 0.01N من ثيو كبريتات الصوديوم حسب كمية اليود الموجودة بالنماذج . تضاف كمية قليلة من يوديد البوتاسيوم المركز للمحلول العضوي للتأكد من استخلاص اليود التام .

تعاد الطريقة بأكملها باستخدام N 0.1 من يوديد البوتاسيوم عوضاً عن الماء واستخدام 20 ، 15 و 10 مليليتراً من محلول اليود المشبع برابع كلوريد الكربون كما تمت إضافته سابقاً .

## التجربة رقم ( ١٢ )

### تعيين الوزن الجزيئي لسائل بواسطة التقطير البخاري النظرية :

إذ قطر سائلان غير ممتزجتين A و B من الوعاء نفسه، بحيث لا يؤثر بخار أي منهما على الآخر، فسوف يتبخر السائلان بنسبة ضغطي بخاريهما إلى أن يتقطر - أحدهما كليًا . كذلك فإن الضغط البخاري للخليط يساوي مجموع الضغوط البخارية لكل مكون، أي :

$$P_{total} = P_A + P_B$$

عند درجة الغليان يكون (  $P_B + P_A$  ) مساويًا للضغط الجوي ، وكذلك يتقطر الخليط بنسبة جزيئية مقدارها  $P_A / P_B$  . فإذا كانت  $W_B$  و  $W_A$  وزني A و B ( مقدرة بالجرام ) بالمقطرات، لذا :

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{W_A / M_A}{W_B / M_B}$$

$$MA = \frac{P_A}{P_B} = \frac{W_A}{W_B} M_B$$

أي إن :

حيث  $M_B$  و  $M_A$  الأوزان الجزيئية لكل من A و B على التوالي .  
لذا يمكن إيجاد الوزن الجزيئي للكلور وبنزين ( A ) بطريقة التقطير البخار .

### الأدوات والكيماويات :

جهاز التقطير البخار ، ترمومتر 70 - 120م مدرجة بمقياس 0.1 م° .  
أسطوانتان مدرجتان سعة كل منهما 100 مليلتر ، قمع فصل وكلور وبنزين .

### العملي :

يعاير الترمومتر بجهاز التقطير البخار، إذ يمكن الحصول على درجة حرارة غليان الماء الحقيقية عند الضغط البارومتري للمختبر من الجداول أو

بافتراض تغير مقداره 1 م° لكل تغير بالضغط مقداره ( 27 مليلترًا ) . تفرع القارورة .

يضاف بالقارورة 250 مليلترًا كلور بنزين و 50 مليلترًا ماء، ثم يشغل جهاز التقطير بمعدل حوالي قطرة واحدة بالثانية . كما تسجل درجة الحرارة كل دقيقة . تجمع المقطرات بأربعة أجزاء ويبدل وعاء التجميع عند جمع 50 مليلترًا .

يوقف التقطير عند بدء درجة الحرارة بالارتفاع فجأة إلى درجة غليان الماء . ثم يجمع كل جزء بأسطوانة قياس .

تدون النتائج بصيغة جدول كالتالي :

درجة حرارة التقطير الملاحظة والمسجلة كل دقيقة	حجم المقطرات الكلية ( سم <sup>3</sup> )	حجم الكلور وبنزين $\frac{A}{B}$ ( سم <sup>3</sup> )	$\frac{A}{W_B} = \left( \frac{V_A}{V_B} \right) 1.106$
---	---	--	--

حيث إن الكثافة النوعية للكلور وبنزين عند درجة الحرارة 15°م = 1.106 .



## التجربة رقم ( ١٣ )

### تعيين مخطط الطور للأنظمة الثنائية

#### النظرية :

بمخطط الطور لنظام ثنائي وبمجال درجات الحرارة والتراكيز التي تتواجد بها المواد الصلبة والسائلة بحالة متزنة تعرف المنحنيات الفاصلة للأطوار الصلبة والسائلة بخطوط الجمود **Solidus Curves** وخطوط السيولة **liquidus curves** .

فإذا سخنت مادة صلبة ذات تكوين معين فإنها تبدأ بالتميع عند درجة الحرارة حيث الإحداثيات عند التكوين المعطى تلاقى خطوط الجمود على مخطط الطور .

ويكون الطور الصلب بحالة اتزان مع الطور السائل بالمجال بين خطي الجمود والسيولة ولكن عند درجة الحرارة - حيث إحداثيات التكوين تلاقى خط السيولة عندها - تذوب آخر جزيئة صلبة ويتكون النظام عندها من طور سائل فقط .

وتعرف درجة الحرارة الأولى بنقطة التسييح **thaw point** ودرجة الحرارة الثانية بنقطة الانصهار **melt point** لذلك التكوين الخاص . فإذا حددت درجات الحرارة لمختلف التراكيب يمكن إنشاء مخطط الطور للنظام . وهذه هي طريقة التسييح والانصهار **method - thaw - melt** للتحليل الحراري .

#### الأدوات والكيماويات :

أنابيب إحراق ، أنابيب للانصهار - مدقة وهاون - جهاز لتحديد درجة الانصهار - بارانتيرو الطولوين ونفتالين .

## العملي :

يحضر خليط من النفثالين وبارانيترو الطولوين بحيث يكون الكسر الجزيئي للنفثالين بالخليط حوالي 0.1 . يذاب الخليط بموقد بنزين للتأكد من إتمام الخلط ثم يترك للتجمد . يوضع الخليط بالهاون ويطحن ليصبح متجانسًا قد الإمكان .

توضع كمية قليلة من الخليط المطحون بأنبوبة الصهر وتسخن بلطف بجهاز لتحديد درجات الانصهار . تكون درجة الحرارة التي تظهر بها أول قطرة سائلة وكذلك درجة الحرارة عند الانصهار الكلي للنظام .

تعاد التجربة لخلائط ذات تراكيز جزيئية للنفثالين مقدارها 0.2 ، 0.3 ، 0.4 ، 0.5 ، 0.6 ، 0.7 ، 0.8 ، 0.9 ، كذلك تقاس درجة حرارة انصهار النفثالين وبارانيترو الطولوين النقيين .

من النتائج يمكن إنشاء مخطط الطور البياني للنظام .

## التجربة رقم ( ١٤ )

### تعيين مدى تغير قابلية الامتزاج مع درجة الحرارة

#### النظرية :

تحدد درجة الحرارة قابلية امتزاج زوج معين من السوائل . وثبتت الضغط

لمثل هذه الأنظمة تختزل قاعدة الطور إلى :  $F = 3 - P = 1$

وبوجود طبقتين متزنيتين فإن  $P$  يساوي 2 عندها يمكن تعريف النظام كلياً

إما بدرجة الحرارة أو التكوين . لهذا يمكن رسم شكل بياني مشيراً إلى حدود الامتزاج مع درجة الحرارة لمجموعة خلائط ذات تراكيب مجهولة .

#### الأدوات والكمائيات :

تسع أنابيب غليان ، سحاحة ، ورق بسعة 400 ملياًتراً ، جليسرول

و 1 طوليودين .

#### العملي :

تحضر تسعة نماذج صناعية من الجليسرول و 1 طوليودين حسب الكميات

المبينة بالجدول التالي تحضر النماذج بوزن الجليسرول بأنبوب ثم يضاف 1

طوليودين من سحاحة . فالجدول هو :

الأنبوب	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩
جليسرول ( جم )	٤	٥	٦	١٠	١٠	٢٠	٦,٦	٦,٠	٩,٩
طوليودين ( جم )	٢٥	٢٥	٢٥	٣٥	٢٠	١٠	٢	١,٥	٢,٢



## التجربة رقم ( ١٥ )

### تعيين مخطط نظام ثلاثي

( بنزين - حامض الخليك - ماء )

النظرية :

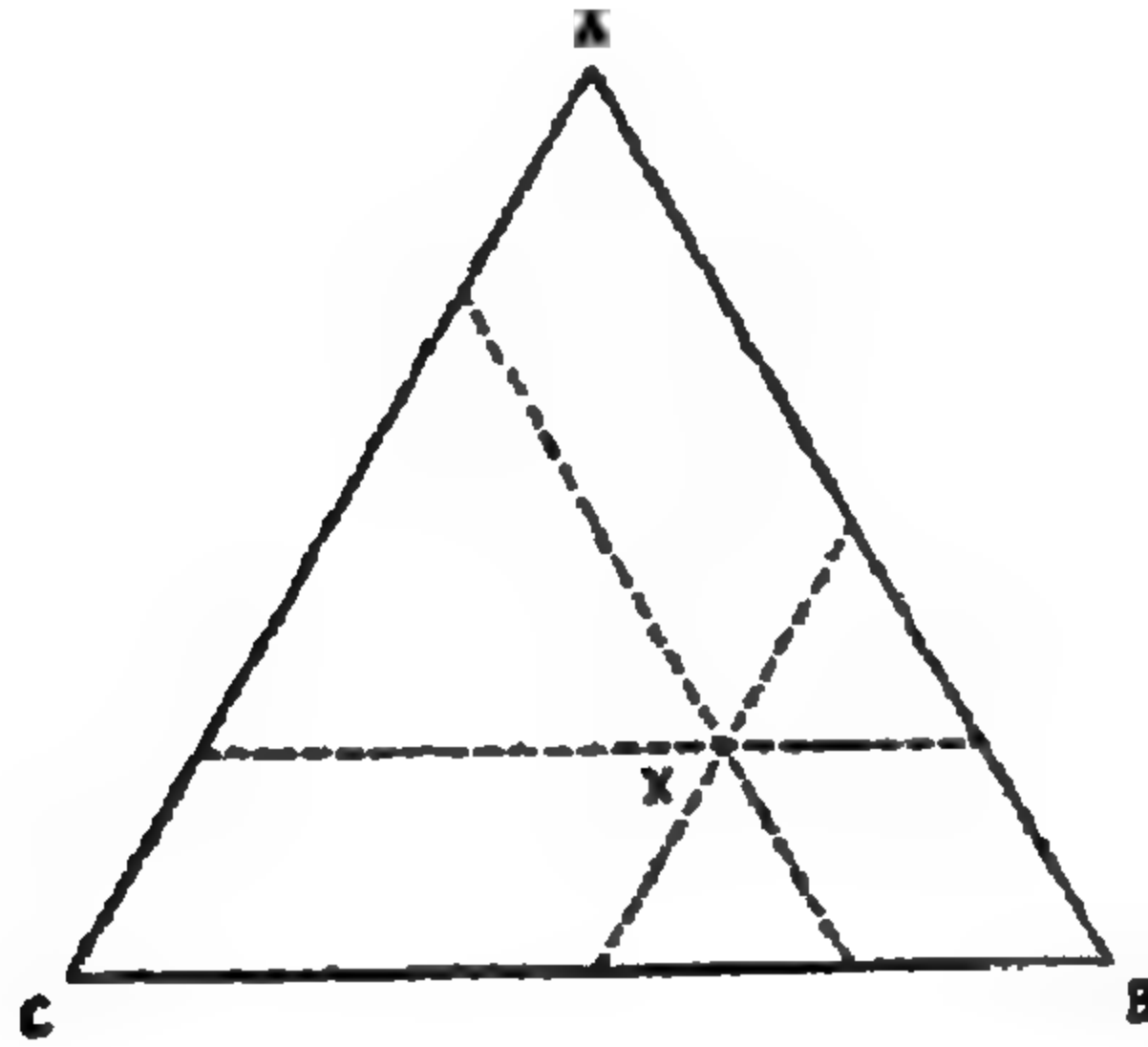
تختزل قاعدة الطور لنظام ثلاثي عند ثبوت الضغط ودرجة

الحرارة إلى :  $F = 3 - P$

ويمكن التعبير عن تركيب مثل هذا النظام بدلالة مثلث متساوي الأضلاع

يمثل كل ضلع فيه مكوناً نقياً . لهذا تمثل النقطة X بالشكل التالي التكوين التالي :

25 بالمائة من المكون A ، 50 بالمائة من B و 25 بالمائة من C .



تمثيل التكوين على مثلث متساوي الأضلاع

مبدئيًا لا يمتزج الماء والبنزين لذا نحصل على طبقتين منفصلتين عند

خلطهما . بينما المكون الثالث حامض الخليك فإنه يمتزج بكل الطبقتين وعند

إضافته للخليط يتوزع بهما . لذا سيتغير تكوين الطبقتين أكثر عند المزيد من

إضافة حامض الخليك تحت هذه الظروف، تكون قيمة P مساوية 2 ،

ويعرف النظام كليًا بدلالة التكوين .

فإذا رسمت النقاط المناظرة لهذه التراكيب، يمكن عندها الحصول على منحنى انسيابي مشيراً إلى حدود امتزاج خلائط الماء والبنزين في حامض الخليك . وسلاحظ عند إضافة حامض الخليك أكثر فأكثر يزداد امتزاج محلولي الماء والبنزين إلى أن نحصل على امتزاج تام بينهما . ويعرف منحنى الامتزاج هذا بالمنحنى الثنائي .

وسينحل أي خليط واقع ضمن المساحة المحددة بالمنحنى الثنائي وقاعدة المثلث إلى طبقتين سائلتين وأي خليط خارج هذا المنحنى هذا مكون من طبقة سائلة متجانسة واحدة . كما أن موقع المنحنى الثنائي متغير مع درجة الحرارة .

### الأدوات والكمالويات :

ماصة بحجم مليليتـر واحدة ، ماصة بحجم ٥ مليليتـرات ، بنزين وحامض الخليك .

### العملي :

يوضع 5 مليليتـر من البنزين بقارورة ذات سعة 100 مليليتـر . يضاف مليليتـر واحد ماء من سحاحة وكذلك يضاف حامض الخليك ببطء من سحاحة ثانية مع مزج شديد إلى أن نحصل على محلول رائق متجانس، ثم يدون حجم حامض الخليك المعايير ويضاف 5 مليليتـرات من البنزين بشكل متلاحق وبعد كل إضافة بنزين يضاف حامض الخليك مع مزج شديد إلى أن نحصل على نظام متجانس ثم تدون النتائج .

## التجربة رقم ( ١٦ )

### تعيين التحليل الحراري للهيدرات

### بطريقة المزدوج التفاضلي

#### النظرية :

ينتزع الماء من خماسي هيدريد كبريتات النحاس حسب المعادلات التالية :



وبثبوت الضغط تختزل قاعدة الصنف لمثل هذا النظام إلى :  $F = 3 - P$

ويمكن دراسة انتزاع الماء باستخدام مزدوج تفاضلي (1) بوضع أحد أطرافه بهيدريد كبريتات والنحاس والطرف الآخر بكلوريد الصوديوم . ويربط المزدوج بجلفانوميتر حساس وتسخين الملحين بالوعاء نفسه فلن يشير الجلفانوميتر لمرور أي تيار كهربائي ما لم يحدث تفاعل طوري بهيدريد كبريتات النحاس .

على أي حال، سيتواجد لدينا ثلاثة أطوار عند درجة الحرارة التي يحدث عندها تفاعلات الطور السابقة، أي،  $P = 3$  ، لذا  $F = 0$  . ولهذا ستثبت درجة الحرارة إلى أن ينتهي تفاعل الطور . ولكن لن تثبت درجة حرارة كلوريد الصوديوم حيث لا يحدث تغير بطوره ، عندها سيشير الجلفانوميتر إلى مرور تيار كهربائي عند درجة حرارة كل تفاعل طوري لهيدرات كبريتات النحاس .

سيلاحظ بانتزاع الماء من أحادي الهيدرات لا يتضمن ثبوت درجة الحرارة إذ تلتصق جزيئة الماء الوحيدة بشق الكبريتات بقوى فيزيائية والتي تفقد تدريجياً كلما ازدادت درجة الحرارة .

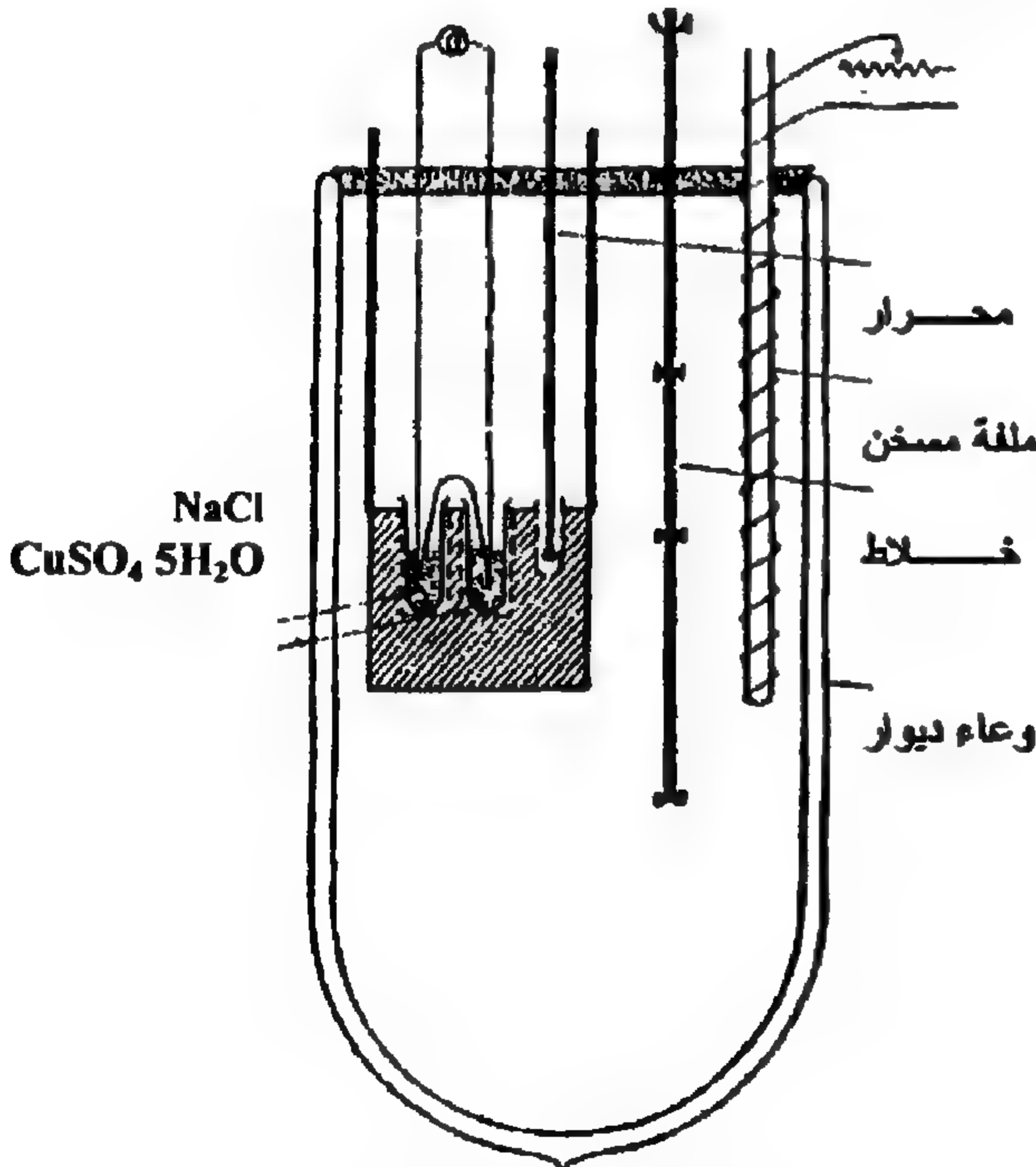


## الأدوات والكيمائيات :

قارورة ديوار ( Dewar Flask ) ، قالب نحاسي ، مسحن ومقاومة متغيرة، مزدوج حراري، أنبوبتان زجاجيتان رقيقتا الجدران، خلط، جلفانوميتر حساس، محرار حساس، خماسي هيدريد صلفات النحاس وكلوريد الصوديوم .

## العملي :

يحفر في القالب النحاسي حفرتين وتوضع بهما أنبوبتا الزجاج الرقيقتان، يوضع بإحدهما حوالي 1.5 جم من خامس هيدريد كبريتات النحاس وبالثانية كمية مماثلة من مسحوق كلوريد الصوديوم . يغمر المزدوج التفاضلي بكلا الملحين ويربط طرفاه بالجلفانوميتر الحساس . يحفر القالب النحاسي بحفرة يثبت بها الترمومتر الحساس ثم يعلق القالب النحاسي بقارورة ديوار مع الخلط وملف المسخن كما بالشكل التالي .



وبتنظيم المغذي الكهربائي إلى المسخن بواسطة المقاومة المتغيرة ترتفع درجة الحرارة داخل قارورة ديوار وبسرعة إلى 90°م ومن ثم بمعدل 0.5 إلى 1°م بالدقيقة . تلاحظ درجة الحرارة عندما يتحرك مؤشر الجلفانوميتر .

يمكن الحصول على دقة أكثر باستخدام مزدوج حراري، معايير لقياس درجة الحرارة عوضاً عن الترمومتر .

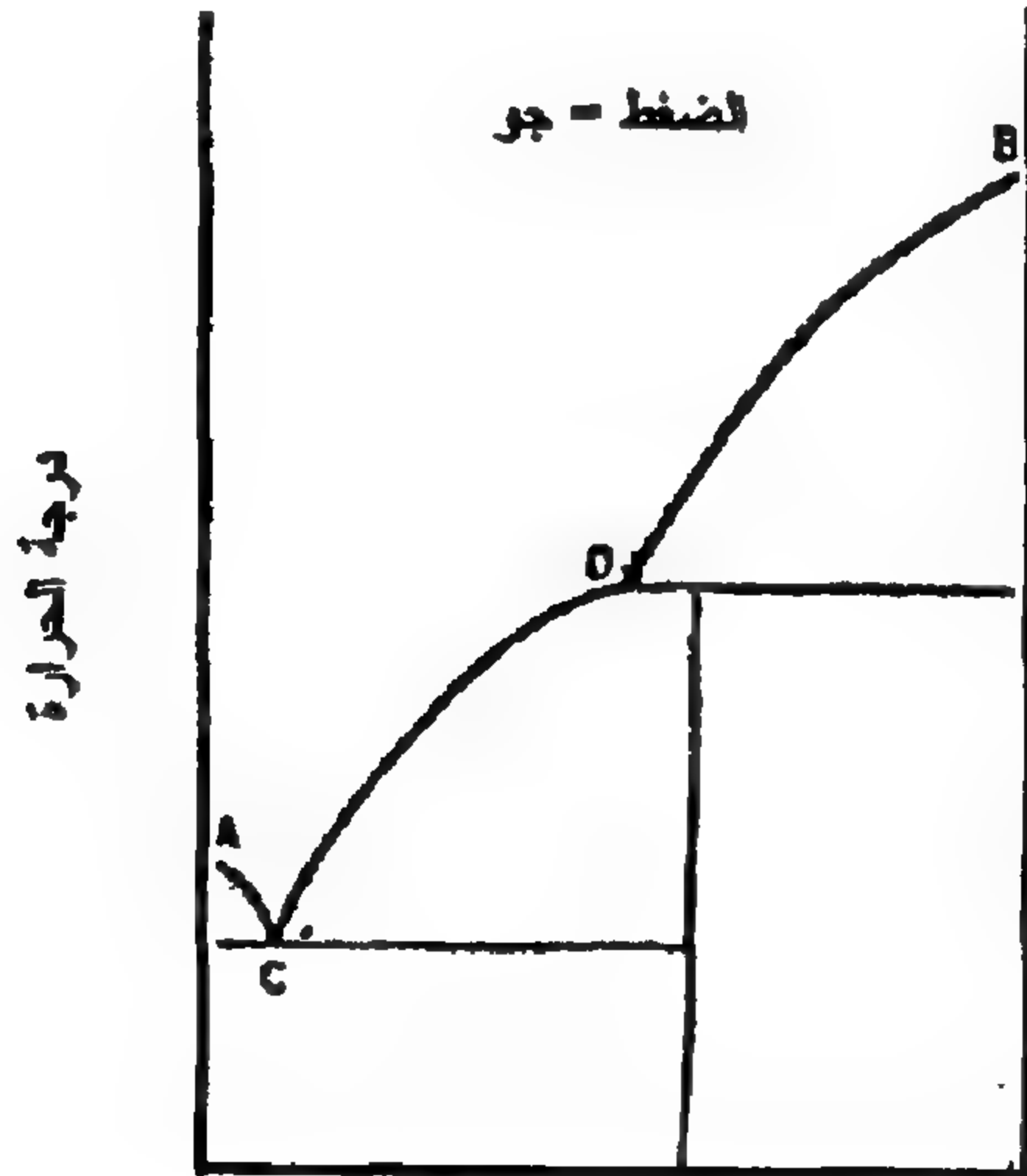
## التجربة رقم ( ١٧ )

### تعيين درجة الحرارة الانتقالية بطريقة الذوبان

#### النظرية :

عند الضغط الجوي يشكل النظام اليوتكتي المتكون من بروميد الصوديوم والماء مركبًا ذا درجة انصهار متباينة . ويعرف مثل هذا المركب بعجزه عن البقاء بوجود محلول له التكوين نفسه .

ويمثل الشكل التالي نموذجًا لمخطط طور . مثل هذه الأنظمة ولمثل هذه الحالة الخاصة حيث يكون الماء إحدى المكونات A . يمكن اعتبار المنحنيين CD و DB منحني الذوبان لتثائي هيدريد البروميد وبروميد الصوديوم اللامائية على التوالي . أما النقطة الانتقالية D فستحصل من تقاطع المنحنيين 1 .



ولا تتغير النقطة الانتقالية بثبوت الضغط إذ تختزل قاعدة الطور إلى :  $F = 3 - P$  ويتواجد الطورين الصلبين عند النقطة D مع محلوليهما المشبعين، أي :  $P = 3$

## الأدوات والكيمائيات :

ماصة ذات سعة خمس مليلترات ، ثنائي هيدرات بروميد الصوديوم  
(  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ) و  $0.1 \text{ M}$  نترات الفضة .

## العملي :

يحضر محلول من بروميد الصوديوم المشع عند درجة الحرارة  $75^\circ\text{C}$   
بوضع حوالي 250 جراماً من ثنائي هيدرات بروميد الصوديوم مع 100 مل ماء  
بدورق صغير .

يوضع الدورق بحمام مائي وتؤخذ 5 ملليمترات كنماذج عند زيادة  $5^\circ\text{C}$  -  
 $10^\circ\text{C}$  وبالمجال  $25^\circ\text{C}$  -  $75^\circ\text{C}$  . يحلل المحلول المأخوذ عند درجة الحرارة  $75^\circ\text{C}$  .  
يترك المحلول ليبرد إلى درجات حرارية منخفضة بحيث يجب التأكد من كون  
المحلول مشبعاً عند كل درجة حرارة .

تؤخذ النماذج بملاصة محاطة بغلاف من القطن الصوفي وتوضع بقارورة  
مدرجة ذات سعة 100 مليلتر . تغسل الماصة من أي بلورة مترسبة داخل  
الماصة . يعاير محلول بروميد الصوديوم المخفف بمحلول  $0.1 \text{ M}$  نترات الفضة .

ويرسم حجم  $0.1 \text{ M}$  من نترات الفضة ( مل ) مقابل درجة الحرارة  
ويحسب نوبان ثنائي هيدرات بروميد الصوديوم بالجرام (  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ) عند  
نقطة الانتقال .



## التجربة رقم ( ١٨ )

### تحقيق قانون لامبرت - بير

النظرية :

عند سقوط ضوء على وسط متجانس فسوف ينعكس جزئياً ويمتص جزئياً .  
وينفذ خلال الوسط جزئياً . وقد درست العلاقة بين شدة التيار الساقط والتيار النافذ  
خلال الوسط بواسطة لامبرت وتم التوسع بالدراسة إلى أوساط المحاليل بواسطة  
بير، وحسب دراسة لامبرت فإن معدل تناقص شدة التيار مع سمك الوسط الماص .  
 $dI / d1$  - حيث يمثل  $I$  شدة التيار عند السمك  $1$  ( سم ) . يتناسب مع شدة الضوء  
عند النقطة  $1$  ، أي :

$$dI / d1 = K I \quad \dots (1)$$

ويسمى الثابت  $k$  معامل الامتصاص وهو خاصية مميزة للوسط الماس .  
وبترتيب المعادلة  $I$  وإجراء التكامل نحصل على :

$$\int_{I_0}^I dI / I = - \int_0^1 d1$$

$$\ln I / I_0 = - K1 \quad \dots (2)$$

$$I / I_0 = - K1$$

$$I / I_0 = 10^{k1}$$

حيث  $k = K / 2.203$  ويعرف  $k$  بمعامل الإخماد .

ويمثل الكسر  $I / I_0$  الجزء الضوئي النافذ ويسمى معامل الإنفاذية  $T$  .  
ويعرف اللوغاريتم العشري لمقلوب هذه النسبة، أي  $\log ( I_0 / I )$  بمعامل  
الامتصاصية  $A$  . عندها تصبح العلاقة :

$$A = \log ( I_0 / I ) = - \log T = K1 \quad \dots (3)$$

ولمادة ماصة مذابة بمذيب نفوذ . نجد تناسباً بين تناقص شدة الضوء وتركيز المحلول لذا :

$$dI / dt = \epsilon IC$$

حيث  $C$  التركيز الجزيئي و  $C'$  معامل الامتصاص الجزيئي . وهذا الثابت خاصية مميزة للمذاب . وترتبط النفاذية للمحاليل بمعامل الامتصاص الجزيئي كما يلي :

$$- \ln T = \epsilon CI$$

والعلاقة المناظرة المتضمنة للوغاريتم العام هي :

$$A = - \log T = \epsilon CI \quad (4) \dots$$

ويدعى  $\epsilon$  معامل الامتصاص المولاري .

### الأدوات والكيمائيات :

سبكتروفوتوميتر ( مقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف ) وعلى سبيل المثال نجد الجهاز Unicam S. P. 600 أنابيب اختبار، حامل لأنابيب الاختبار  $100 \times 5$  مل من القارورات المدرجة، 0.800 محلول الأمونيا وكبريتات النحاس .

### العملي :

يحضر  $0.1 \text{ M}$  من محلول كبريتات النحاس . تحضر محاليل لعدة تراكيز من أيونات نحاسيك الأمونيوم الزرقاء بخلط 5 مليليترات من 0.0880 أمونيا ( مخففة مسبقاً مع 10 مليليترات ماء ) مع 2 , 4 , 6 , 8 , 10 , 12 , 14 , 16 , 18 , 20 , 22 , 24 مليليتراً من محلول الكبريتات النحاس . يضبط الحجم النهائي إلى 100 مليليتراً بإضافة كميات أخرى من الماء .

تقاس نسبة النفاذية وامتصاصية المحاليل عند موجة طولها  $600 \text{ m} \mu$  من البيانات يمكن رسم (  $a$  ) نسبة النفاذية مقابل التركيز و (  $b$  ) الامتصاصية مقابل التركيز . وحسب المعادلة ( 4 ) إذا انطبقت علاقات لامبرت - بير على هذا المحلول، يكون الشكل البياني (  $a$  ) رأسي. والشكل البياني (  $b$  ) خطي ( مستقيم ) .

## التجربة رقم ( ١٩ )

### تعيين تركيب الأيونات المعقدة في المحاليل

النظرية :

أثبتت القياسات الطيفية الضوئية ( قياسات الشدة النسبية لأجزاء الطيف )  
جدارة لتحري الاتزان الأيونات البسيطة والمعقدة . ولنفترض تكوين أيونات معقدة  
في محلول من أيونات معدنية A وحببيات B ( أيونات سالبة أو جزيئات ) .

يمكن كتابة الاتزان كما يلي :



وإذا كان تركيز كل من A و B هو M مول بالليتر ( M moles / 1. )  
ويخلط x من B مع 1. ( 1 - x ) من A ( حيث x أقل من واحد ) . يعطي  
التركيز الأيوني بالمحلول كالاتي :

$$C_A = M ( 1 - x ) - C_A B_n \quad \dots (1)$$

$$C_B = M x - n C_A B_n \quad \dots (2)$$

ويربط كلا التركيزين مع بعضهما بمعادلة كالاتي :

$$C_A C_B^n = K C_A B_n \quad \dots (3)$$

حيث K هو ثابت اضطرابات الاتزان . ويرسم CABN مقابل x تكوين

ظروف النهاية العظمى هي :

$$dC_A C_B / d x = 0 \quad \dots (4)$$

وبتفاضل المعادلات ( 1 ) , ( 2 ) , و ( 3 ) بالنسبة إلى x وجمع المعادلات

الناجمة مع المعادلات ( 1 ) , ( 2 ) , ( 3 ) و ( 4 ) يعطي :

$$n = x / ( 1 - x ) \quad \dots (5)$$

تربط قوة الامتصاص الجزيئية ε بالمتصية A بالعلاقة التالية :

$$A = \epsilon C l$$



حيث تمثل  $C$  التركيز ( جم جزيئي / لتر ) و  $l$  طول الممر الضوئي خلال المحلول .

$$A = l ( \epsilon_1 + C_A + \epsilon_2 C_B + \epsilon_3 C_A B_n ) \quad \dots (6)$$

حيث  $\epsilon_1$  ,  $\epsilon_2$  و  $\epsilon_3$  قيم الامتصاص الجزيئية للعناصر  $B$  ، و  $AB_n$  . إذا لم يحصل تفاعل كيميائي أثناء الخلط وستكون عندها المادة الماصة  $A$  .

$$A = [ \epsilon_1 M ( 1 - x ) + \epsilon_2 M x ] \quad \dots (7)$$

لذا :

$$A - A = t ( \epsilon_1 \cdot C_A + \epsilon_2 \cdot C_B + \epsilon_3 C_A B_n - \epsilon_1 M ( 1 - x ) - \epsilon_2 M x ) \dots (8)$$

وظروف النهاية العظمى أو الصغرى هي :  $d ( A - A ) / d x = 0$

ويمكن الاستبيان عندما  $\epsilon_3 > \epsilon_1$  توجد نهاية عظمى لهذا الفائض من المادة الماصة  $( A - A )$  ، وهنا  $C_A B_n$  أيضاً نهاية عظمى . ويرسم  $( A - A )$  مقابل  $x$  يمكن تحديد قيمة  $x$  التي تعطي القيمة العظمى لـ  $( A - A )$  ، وقيمة  $x$  هذه تمكننا من حساب  $n$  من المعادلة ( 5 ) .

وكمثال بسيط لاستخدام هذه الطريقة هو تحديد تكوين أيونات الكروميت بمحلول حامضي .



وتكوين أيونات ثنائي الكروميت نتيجة التفاعل :  $2 HCrO_4^- = Cr_2O_7 + H_2O$

وهذا لا يتعارض مع الطريقة . ويتطابق الوجود الأقصى لأيونات ثنائي الكروميت مع لوجود الأقصى لأيونات المنتجة له .

### الأدوات والكميائيات :

سبكتروفوتوميتر ( مقياس الشدة النسبية لأجزاء الطيف ) . وللمثال

Unicam SP 600 ، ساحتان ،  $0.1 M$  من محلول كرومات البوتاسيوم ،  $0.1 M$

من حامض الهيدروكلوريك .

## العملي :

تحتسب مجموعة مخاليط من الحامض ومحلول الكروميت بإضافة  $x$  مليلتر من  $0.1M$  حامض الهيدروكلوريك إلى  $(10 - x)$  مليلتر من  $0.1M$  محلول كرومات البوتاسيوم ثم تحدد امتصاصية هذه المخاليط عند  $525 \text{ m}\mu$  . تحدد امتصاصية محلول الكروميت النقي عند طول الموجة نفسها .

يحسب الامتصاص الفائق . يرسم  $(A - A)$  مقابل  $x$  وتلاحظ قيمة  $x$  المناظرة للنهاية القصوى على الشكل تحسب قيمة  $n$  من المعادلة :

$$n = x / [ 1 - x ]$$

## التجربة رقم ( ٢٠ )

### تعيين ثابت السرعة بطريقة المعايرة

النظرية :

يتناسب معدل التفاعل الكيميائي مع تراكيز المواد المتفاعلة ، ويعبر عن ذلك غالباً بدلالة تركيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة عن

$$\text{التفاعل، أي : } -\frac{dc}{dt} \text{ or } \frac{dx}{dt}$$

حيث تركيز  $c$  إحدى المواد المتفاعلة و  $x$  تركيز إحدى نواتج التفاعل عند

الزمن  $t$  . وللتفاعل العام التالي :



حيث يمكن التعبير عن معادلة التفاعل بالصيغة التالية :

$$-\frac{dc}{dt} = k(A)^{n_1}(B)^{n_2}(C)^{n_3} \quad \dots (1)$$

حيث  $k$  ثابت سرعة التفاعل، ومرتبة التفاعل  $n$  هي مجموع الأسس

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

ولتفاعل من المرتبة الثانية متضمناً أكسدة إلا يوديد بفوق



يمكن كتابة معادلة معدل التفاعل :

$$-\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-2x) \quad \dots (2)$$

حيث  $ba$  تراكيزات فوق الكبريتات والأيودين على التوالي .

وإذا تواجدت إحدى المواد المتفاعلة بكمية فائضة بحيث يظل

تركيزها ثابتاً بشكل ملحوظ أثناء التفاعل . عندها يتبع التفاعل حركية

التفاعل ذي الدرجة الأولى .



ولنفرض أن تركيز الأيوديد بالتفاعل السابق كان كبيراً بحيث لم يتغير تقريباً أثناء التفاعل . ولذلك تختزل عندها المعادلة ( 2 ) إلى ما يلي :

$$-\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)b \quad \dots (3)$$

بأجزاء التكامل وتطبيق الظروف عندما  $x = 0$  أو  $t = 0$  نحصل على ما يلي :

$$bk_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

أو :

$$\ln (a-x) = \ln a - kt$$

حيث  $k = b \cdot k_2$

لذا يعطي رسم  $\log (a-x)$  مقابل  $t$  خطاً مستقيماً تحدد قيمة  $k'$  من ميله .

### الأدوات والكمالويات :

ثرموستات ( مثبت أوتوماتيكي لدرجة الحرارة ) ، ساعة توقيت ، ثلاث قارورات مخروطية من سداداتها، محلول مشبع لفوق كبريتات البوتاسيوم  $0.4 M$  من محلول أيوديد البوتاسيوم و  $0.01 M$  من محلول ثيوكبريتات الصوديوم .

### العملية :

يوضع 50 مليليتراً من محلول  $0.4 N$  أيوديد البوتاسيوم بقارورة مخروطية موزنة ، وتعلق القارورة بالثرموستات عند درجة الحرارة  $25^\circ C$  . يخفف مليليتراً من محلول فوق كبريتات البوتاسيوم بالإضافة 80.0 مليليتراً ماء ويؤخذ 50.0 مليليتراً من الناتج ليوضع بقارورة مخروطية وتعلق بالثرموستات .

وعند ثبوت درجة حرارة المحلولين عند  $25^\circ C$  يضاف محلول أيوديد البوتاسيوم إلى محلول فوق كبريتات البوتاسيوم وتشغل ساعة التوقيت حينها . ومن المهم غلق القارورة بعد الخلط لمنع تطاير الأيودين من الخليط المتفاعل .

وبأزمنة مقاسة ومسجلة مقدارها ( 8.3 15,20,30,40,50,60 دقيقة ) .  
يسحب 10 مليليتراً من الخليط المتفاعل بواسطة ماصة ويفرغ بحجم كبير من  
الماء . إذا يكون لهذا التخفيف بالماء دور بإيقاف التفاعل بينما تتم عملية المعايرة .  
يرشح كل 10.0 مليليتراً من النموذج بـ 0.01 N من كبريتات الصوديوم المحضر  
آنياً ( وليكن x مليليتراً ) مستخدماً النشاء ككاشف للتفاعل .

كما يخلط 50 مليليتراً من أيوديد البوتاسيوم مع المتبقي من محلول فوق  
كبريتات البوتاسيوم المخفف وتغلق القارورة بالسدادة ثم توضع القارورة بدرجة  
حرارة 60° طيلة مدة التجربة . يبرد المحلول بعدها ويبقى عند درجة الحرارة  
25°م لمدة لا تقل عن 15 دقيقة ثم يعاير 10.0 مليليتراً منه بمحلول 0.01 N  
كبريتات الصوديوم ( وليكن a مليليتراً ) .

## التجربة رقم ( ٢١ )

تعيين مدى تغير ثابت السرعة مع تركيز

العامل المساعد بطريقة الاستقطاب

النظرية :

يتواجد الجلوكوز بشكلين مختلفين بفاعليتهما البصريتين، وهما جلوكوز  $\alpha$  وجلوكوز  $\beta$ . ونجد أن للأول دوران نوعي  $[\alpha]_D = +110$  وللثاني  $[\alpha]_D = +19$ .

ولتحديد قيمة الدوران النوعي لمحلول أي من هذين الشكلين نجدهما متغيرة ثم تصل بالنهاية إلى قيمة مستقرة مقدارها  $[\alpha]_D 25.5$  وذلك لوجود خليط متزن من شكلي  $\alpha$  و  $\beta$ .

وتعرف قوة الدوران البصرية هذه بتحول الدوران ( mutarotation ) وهو تحول تلقائي في الدوران النسبي لمستوى الاستقطاب .

ويحفظ تحول الدوران بكل من الحامض والقاعدة . ويكون التغير أحادي الدرجة بوجود أي من هذين العاملين المساعدين ، وحيث إن التفاعل عكسي فإن ثابت معدل التفاعل المقاس  $k$  يمثل مجموع ثابتي معدل التفاعل المتقدم والعكسي  $k_1$  و  $k_{-1}$  على التوالي .



بافتراض التركيز البدائي للشكل  $\alpha$  فهو  $a$  مول بالليتر وبعد زمن مقداره  $t$  أصبح تركيز الشكل  $\beta$  هو  $x$  مول بالليتر، عندها :

$$dx / dt = k_1 ( a - x ) \quad \dots (1)$$

$$dx / dt = k_{-1} x \quad \dots (2)$$

ويعطي معدل التفاعل المنظور بما يلي :

$$dx / dt = k_1 ( a - x ) - k_{-1} x \quad \dots (3)$$

$$k_1 (a - x_e) = k_{-1}$$

وإذا كانت قيمة  $x$  عند الاتزان  $X_e$  ، عندها :

$$a = X_e \left( \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} \right)$$

لهذا :

ويعطي التعويض بالمعادلة (3)

أو :

$$\frac{dx}{dt} = K_1 \left[ x_e \left( \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1} \right) - x \right] - K^{-1} x$$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1}) / (X_e - x)$$

وبوضع  $k = (k_1 + k_{-1})$  وإجراء التكامل .

$$\int \frac{dx}{(x_e - x)} = \int k dt$$

$$\ln (X_e - x) = kt + C$$

... (5)

وبتطبيق ظروف  $x = 0$  ,  $t = 0$  نعطى  $C = \ln x_e$  ، وبالتعويض بالمعادلة

(5) يعطي :

$$-\ln (x_e - x) = kt - \ln x_e$$

$$-kt = \ln \frac{x_e - x}{x_e}$$

لذا :

أو :

$$kt = 2.303 \log \frac{x_e}{x_e - x}$$

... (6)

إذا كانت  $\infty$  زاوية الدوران البدائية ،  $\alpha_{\infty}$  زاوية الدوران النهائية و  $at$

زاوية الدوران عند الزمن  $t$  ، لذا تتناسب  $x_e$  مع  $(\alpha_0 - \alpha_{\infty})$  و  $(x_e - x)$

تتناسب مع  $(\alpha_t - \alpha_{\infty})$  . ويعطي تعويض هذه القيم بالمعادلة (6) ما يلي :

$$kt = 2.303 \log \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{\alpha_t - \alpha_{\infty}}$$



$$\log (\alpha t - \alpha_{\infty}) = (\alpha_0 - \alpha_{\infty}) - \frac{kt}{2.303} \quad \text{أو : (7) ...}$$

لذا يكون ناتج رسم  $\log (\alpha t - \alpha_{\infty})$  مقابل خطأ ميله  $-k / 2.303$  .  
يعطي ثابت السرعة بالمحاليل الحامضية بما يلي :

$$k = k_{H^+} \cdot C_{H^+} + k_{OH^-} \cdot C_{OH^-} + k_{H_2O}$$

حيث  $k_{H^+}$  ثابت تحفيز أيون الهيدروجين ،  $k_{OH^-}$  ثابت تحفيز أيون الهيدروكسيد ،  $C_{H^+}$  أيونات الهيدروجين ،  $C_{OH^-}$  تركيز أيونات الهيدروكسيد و  $k_{H_2O}$  ثابت تحفيز الماء . وفي حالة التحفيز بالحامض تهمل الحدود الحاوية على أيونات الهيدروكسيل ويعطي عندها رسم ثابت السرعة  $k$  مقابل  $C_{H^+}$  خطأ ميله  $k_{H^+}$  وتقاطعه بالمحاور  $k_{H_2O}$  .

### الأدوات والكميائيات :

جهاز استقطاب Bellingham – Stanley نوع B – S ، مصباح من الصوديوم، ثرموستات مثبت عند درجة الحرارة 25°م، مضخة، حافظه مائية لأنبوبة جهاز الاستقطاب 0.2 , 0.1 و 0.05 N حامض الهيدروكلوريك .

### العملي :

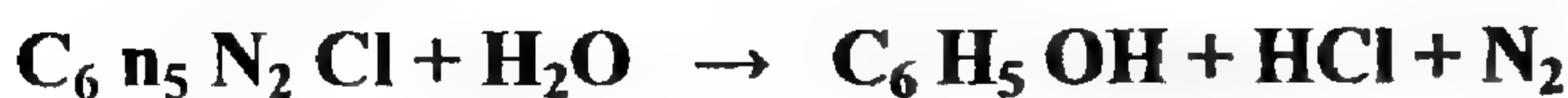
يوضع 90 مليليتراً و 20 مليليتراً من 0.2N حامض الهيدروكلوريك بقارورتين مخروطين منفصلتين . توضع القارورتان بالثرموستات حتى حدوث الاتزان الحراري، عندها يذاب 10 جم جلوكوز بالماء ويضاف إليه 10 مليليترات من الحامض . يهز المحلول ثم يؤخذ منه جزء إلى أنبوبة مقياس الاستقطاب .  
تقاس زاوية الدوران بالسرعة الممكنة وتعاد القياسات مرة كل دقيقة لمدة 30 دقيقة، يحتفظ بجزء من المحلول لمدة 24 ساعة بالثرموستات وتجري عليه القراءة الأخيرة . ثم تعاد التجربة مع كل من 0.1 N و 0.05 N حامض الهيدروكلوريك . ويرسم  $\log (\alpha t - \alpha_{\infty})$  مقابل  $t$  ويحسب ثابت السرعة  $k$  ترسم قيم  $k$  مقابل  $C_{H^+}$  وتستحصل قيم  $k_{H^+}$  و  $k_{H_2O}$  .

## التجربة رقم ( ٢٢ )

### تعيين ثابت السرعة بطريقة توليد الغاز

النظرية :

يتحلل كلوريد ديازونيوم البنزين عند تسخينه مع الماء حسب التفاعل التالي :



ويمكن تتبع مسلك التفاعل بقياس حجم النتروجين المتولد 1 .

وبوجود كمية فائضة من الماء يتبع التفاعل حركة الدرجة الأولى فإذا

كان التركيز البدائي لكلوريد ديازونيوم البنزين  $a$  وبعد زمن  $t$  أصبح

تركيزه  $(a - x)$  .

$$\frac{dx}{dt} = -k(a - x) \quad \text{أو}$$

$$\frac{dx}{(a - x)} = k dt \quad \dots (1)$$

وبتكامل المعادلة (1) وبتطبيق الظروف عندما تكون  $x = 0$  عندما  $t = 0$  ينتج لدينا:

$$\ln(a - x) = -kt + \ln a \quad \dots (2)$$

فإذا كان حجم النتروجين الكلي المتولد من التفاعل  $v_{\infty}$  وكان

حجم النيتروجين المتولد حتى الزمن  $t$  هو  $vt$  ، عندها تتناسب  $a$  مع  $v_{\infty}$  ،

ويتناسب  $x$  مع  $vt$  .

وبالتعويض بالمعادلة (2) يمكننا كتابة ما يلي :

$$\ln(v_{\infty} - v_t) = -k_t + \ln v_{\infty}$$

أو :

$$\log(v_{\infty} - v_t) = -\frac{kt}{2.303} + \log v_{\infty}$$

ويعطي رسم  $\log(v_{\infty} - v_t)$  مقابل  $t$  خطاً مستقيماً ميله  $-k / 2.303$  .

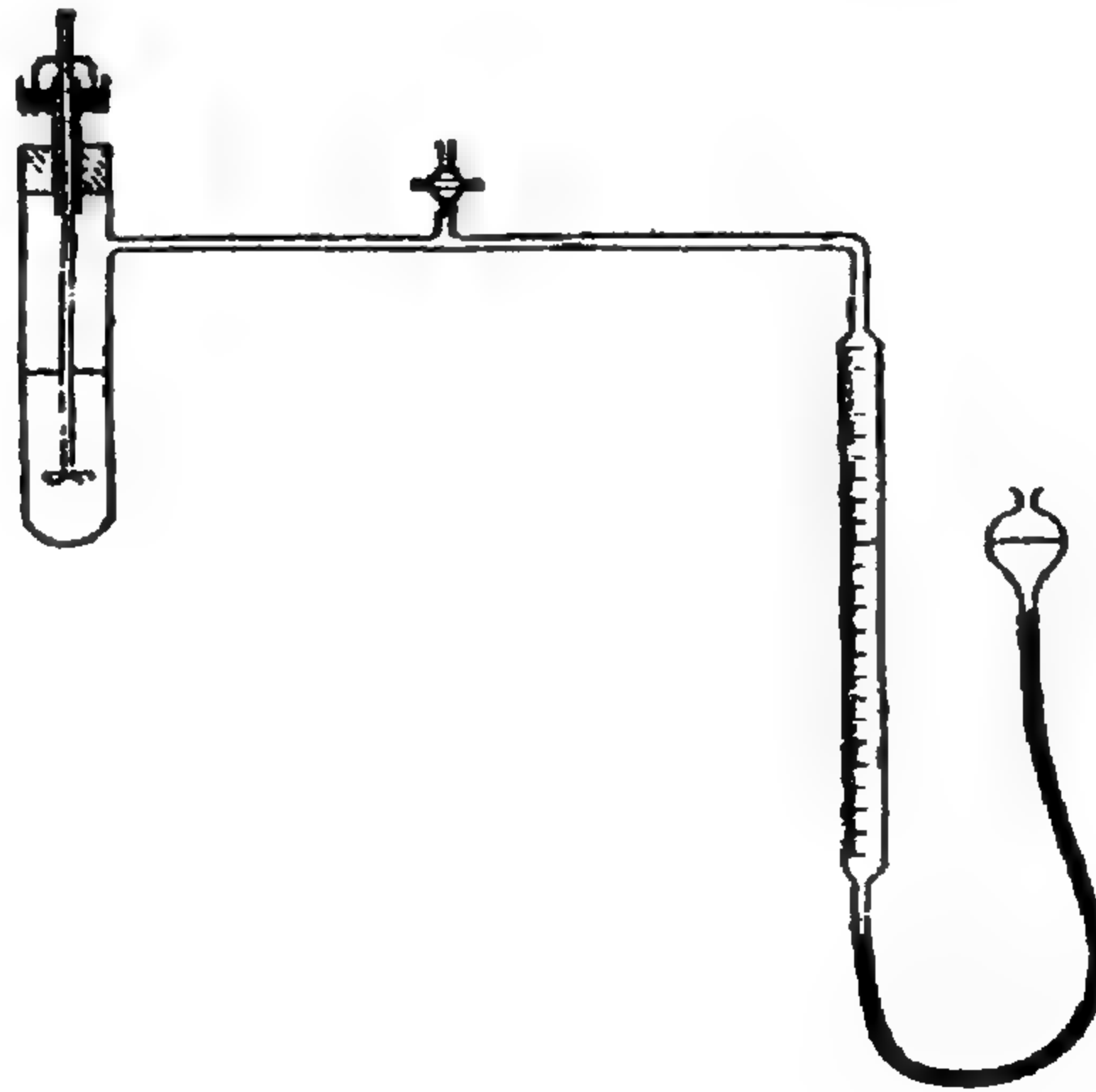
## الأدوات والكيمائيات :

أنبوبة ترشيح **Hirseb** ، سحاحة ، غاز ، خلاط متصل بحوض زئبقي محكم بحيث لا يتسرب منه زئبق ، ساعة توقيت ، أنيلين ، حامض هيدروكلوريك مركز ونيترات الصوديوم .

## العملي :

يتم تحضير محلول كلوريد ديازونيوم البنزين كما يلي : يذاب سبعة جرامان أنيلين في 22 مليليتراً من حامض الهيدروكلوريك المركز ويبرد المحلول الناتج بماء ثلج يضاف تدريجياً وبشكل قطرات من قمع ذي صمام محلول بارد مكون من 5 جم نترات الصوديوم في 75 مليليتراً ماء . يتم المحلول إلى لتر .

يوضع حوالي 30 مليليتراً من المحلول بالمفاعل . ويثبت عليه الخلاط ثم يعلق المفاعل بثرموستات عند درجة الحرارة 35°م . يترك الجهاز عند هذه المرحلة مفتوحاً للجو بواسطة الصمام T . المبين بالشكل التالي و يشغل الخلاط ويترك المحلول 5 إلى 7 دقائق ليصل إلى درجة حرارة الثرموستات نفسه .



وعاء التفاعل والسحاحة الغازية

بعدها يغلق الصمام ويلاحظ الزمن . ويعتبر هذا الزمن كبداية للتفاعل . يقرأ حجم الغاز المتولد بفترات زمنية مقدارها 15 دقيقة . يجب ضبط خزان السحاحة الغازية باستمرار بحيث لا يبتعد الضغط كثيراً عن الضغط الجوي . تلاحظ درجة حرارة الغاز والضغط البارومتري مع وجوب تصحيح أي تغيرات طارئة .

تحدد  $V_{\infty}$  بغمس المفاعل في حوض من الماء الساخن، ثم تبريده إلى درجة حرارة التجربة عندها يلاحظ حجم الغاز المتولد . يجب إعادة هذه التجربة إلى أن لا يحدث هناك زيادة بحجم الغاز المراقب . ويكون عندها الحجم النهائي منظاراً إلى  $V_{\infty}$  .

يرسم شكل بياني من  $\log (V_{\infty} - V_t)$  مقابل  $t$  وتحدد قيمة ثابت السرعة عند درجة حرارة التجربة .



## التجربة رقم ( ٢٣ )

### تعيين ثابت السرعة بطريقة قياس التوصيل

النظرية :

لدينا تفاعل من الدرجة الثانية كما يلي :



فإذا كانت كل التراكيز البدائية للمواد المتفاعلة تساوي  $a$  وكان  $x$  عدد الجزيئات باللتر المتفاعلة بعد الزمن  $t$  ، لذا :

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$$

ويعطي تكامل هذه المعادلة :

$$K = \frac{1}{at} \cdot \frac{x}{a-x} \quad \dots (1)$$

وكما هو مبين بالتفاعل (  $a$  ) ، تتخفص الموصلية الكهربائية للمحلول نتيجة إحلال أيون الخليط عن أيون الهيدروكسيل ذي الموصلية العالية . لذا يمكن تبع استمرارية التفاعل بقياس الموصلية الكهربائية ويمكن كتابة المعادلة ( 1 ) بدلالة الموصلية الكهربائية عوضاً عن التراكيز لنعطي :

$$K = \frac{1}{at} \cdot \frac{k_0 - k_t}{k_t - k_\alpha} \quad \dots (2)$$

حيث  $k_0$  التوصيل المبدئي للمحلول  $k_t$  توصيل المحلول بعد مضي الزمن  $t$  و  $k$  توصيل المحلول بعد إتمام التفاعل . ويعطي إعادة ترتيب المعادلة السابقة :

$$k = \frac{1}{at} \cdot \frac{k_0 - k}{t} + k_\alpha$$

لذا يمكن حساب ثابت السرعة  $k$  من معرفة التركيز البدائي للمواد المتفاعلة ورسم  $k_t$  مقابل  $(k_0 - k_t) / t$  .

## الأدوات والكيمائيات :

جسر توصيل فيليب خلية توصيل من النوع الذي يغمس بالمحلول  
ثرموستات ساعة توقيت، خلاات الإيثيل وهيدروكسيد الصوديوم .

## العملي :

تغسل خلية التوصيل بالماء المفطر، تملأ الخلية . بحجم معلوم  
من  $0.02\text{ M}$  هيدروكسيد الصوديوم وتملأ قارورة مخروطية بحجم مساو  
من  $0.02\text{ M}$  خلاات الإيثيل .

تغمس الخلية والقارورة بثرموستات عند درجة الحرارة  $25^\circ\text{C}$  إلى أن تصل  
إلى الاتزان الحراري، تفرغ خلاات الإيثيل بعدها بالخلية. تقرأ الموصلية الكهربائية  
بالسرعة الممكنة إذ يبدأ التفاعل لحظة الخلط، وتقرأ الموصلية بمجال من الأزمنة  
المناسبة إلى إتمام التفاعل أي بعد حوالي ساعة واحدة، عند الحصول على قيم ثابتة  
للموصلية أي - تستحصل قيمة  $k_\infty$  .

يرسم شكل بياني من  $K_2$  مقابل  $(k_2 - k_1) / t$  ويحسب ثابت السرعة  $k$   
من ميل الشكل .

## التجربة رقم ( ٢٤ )

تعيين تأثير التغير في درجة الحرارة على سرعة التفاعل  
النظرية :

تزداد سرع أغلب التفاعلات الكيميائية بزيادة درجة الحرارة . التفاعلات البسيطة . تعين ثابت السرعة  $k$  حسب معادلة أرهينيس .

$$k = Ae^{-E/RT}$$

حيث  $A$  و  $E$  ثابتان . الثابت  $A$  عامل التردد ، و  $E$  طاقة التنشيط ، والصيغة اللوغاريتمية لهذه المعادلة هي :

$$\ln k = -E/RT + \ln A \quad \dots (2)$$

ويعطي تفاضل المعادلة ( 2 )

$$d \ln k / dT = E / RT^2$$

والتي تعطي بتكاملها بين القيمتين  $T_1$  و  $T_2$  .

$$\log k_1 / k_2 = \frac{E}{2.303 R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

فإذا حدد ثابتا المعدل النوعين  $k$  و  $k$  بدرجتَي حرارة ، أو بمعرفة النسبة  $k$  /  $k$  أو  $T_1, T_2$  . يمكن حساب  $E$  .

وللدراسة نختار تفاعل أكسدة يوديد الهيدروجين مع فوق أكسيد الهيدروجين بمحلول حامضي . كما بالمعادلة التالية :



والتفاعل من الدرجة الأولى بالنسبة للمواد المتفاعلة .

وتحت الظروف المعطاة للتجربة يحافظ على الحجم الكلي للخليط المتفاعل ثابتاً .

وباختزال اليود المتكون بثيو كبريتات الصوديوم وتفاعل أيوديد الصوديوم المتكون بالحامض الموجود فسيبقى تركيز أيوديد الهيدروجين ثابتاً أثناء التجربة .

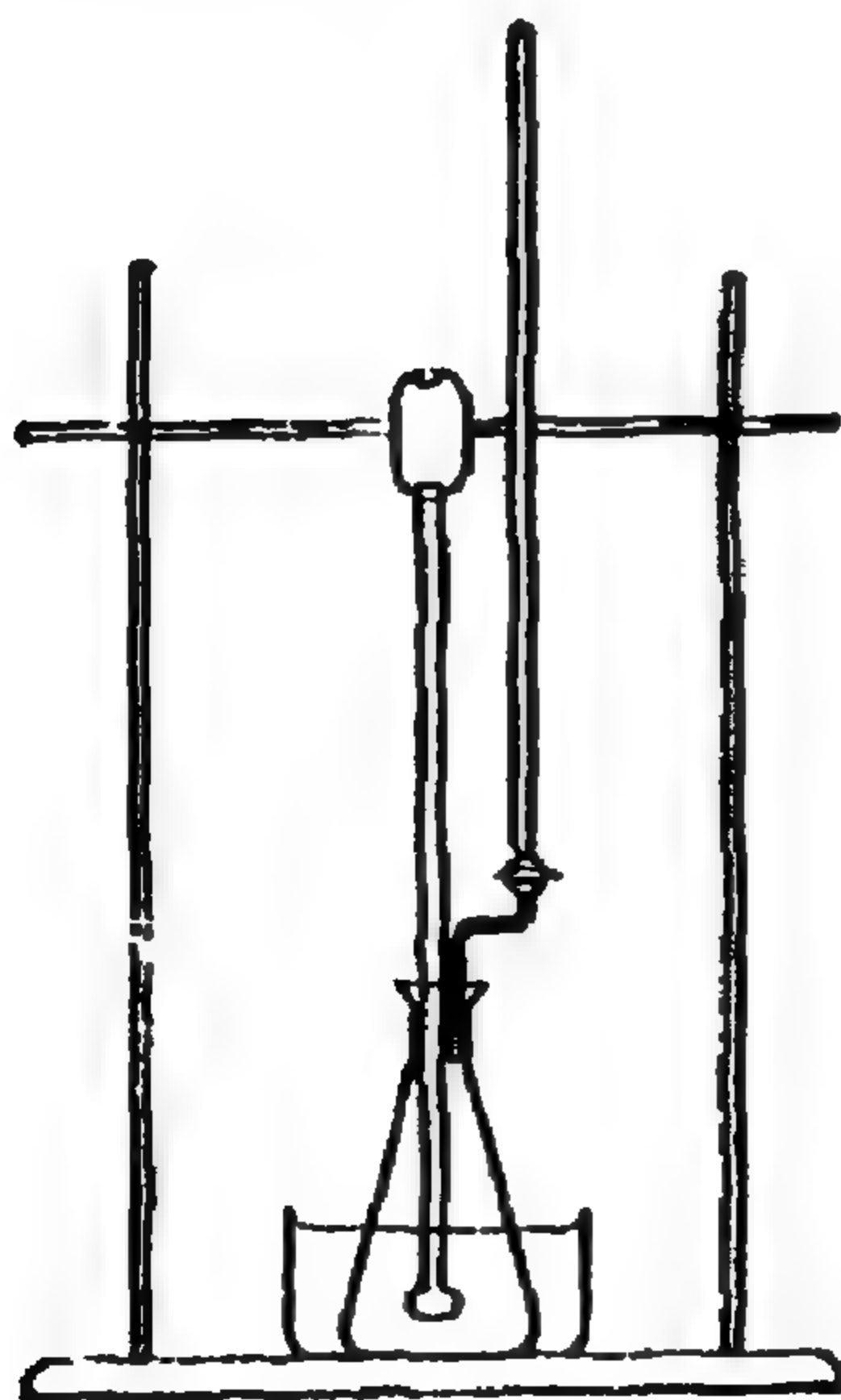
لذا يختزل التفاعل إلى تفاعل من الدرجة الأولى ظاهريًا .  
وبإجراء التجارب عند درجتين حراريتين مختلفتين يمكن عندها تحديد قيمة  
النسبة  $k / k$  مباشرة .

### الأدوات والكمائيات :

وعاء لتجميع الغاز ، وعاء مخروطي ذو فوهة واسعة بسعة لتر ، خلاط ،  
سحاحة كما هو مبين بالشكل 1 ، أنبوبتا اختبار سدادات ، 20 حجمًا من  
محلول فوق أكسيد الهيدروجين ( أي حجم واحد من المحلول يعطي 20  
حجمًا أكسجين ) ، حامض كبريتيك مركز ، 0.1 N ثيو كبريتات الصوديوم ،  
محلول نشاء ، مزود للتج .

### العملي :

يخفف 20 حجمًا فوق أكسيد الهيدروجين لعشر مرات بالماء . يؤخذ جزآن  
حجم كل منهما 25 ملييلترًا من محلول 2 حجم فوق أكسيد الهيدروجين المحضر  
للتر بواسطة ماصة وتوضع بأنبوبتي اختبار وتوضع الأنبوبتان بماء تلج .



قلورة التفاعل مع السحاحة الخاصة



يذاب جرامان من أيوديد البوتاسيوم في 500 مليلتر ماء مقطر وذلك في قارورة مخروطية . توضع القارورة بماء منحل . يخلط جزء من حامض الكبريتيك المركز ( ليكن 10 مليلترات ) مع جزئي ماء مقطر ( 20 مليلترات ) . ويضاف هذا الخليط إلى محلول أيوديد البوتاسيوم . تترك محتويات القارورة لتبرد إلى 2° م .

تملأ السحاحة الخاصة بـ 0.1 N ثيو صلفات كبريتات وتثبت السحاحة بحيث يمكن التفريغ منها إلى القارورة ذات الفوهة الواسعة . تضاف عدة قطرات من النشاء إلى محلول أيوديد الهيدروجين وذلك في القارورة المخروطية .

وتضاف محتوياتها إحدى - أنابيب الاختبار إلى القارورة . يتفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع أيوديد الهيدروجين ويتكون عندها اليود مع ظهور لون أزرق . يعتبر الزمن صفراً (  $t_0$  ) بزمن بدء التفاعل ويلاحظ ذلك بساعة التوقيت .

يضاف حجم مقياس من 0.1 N ثيو كبريتات الصوديوم من السحاحة الخاصة إلى قارورة التفاعل ( غالباً يكفي إضافة 1 مليلتر ولكن بالحالة الأولى يمكن إضافة ثلاث مليلترات كحد أقصى ) . وعند وجود ثيو كبريتات الصوديوم بكمية فائضة فسوف يتفاعل كل اليود المتكون ويختفي اللون الأزرق .

ولكن سيظهر اللون الأزرق لفترة قليلة نتيجة أكسدة أيوديد الهيدروجين المستمرة بفوق أكسيد الهيدروجين لذا يجب ملاحظة زمن ظهور اللون الأزرق وليكن  $t_1$  وتسجل عندها الفترة (  $t_1 - t_0$  ) مقدرة بالثواني . حيث الفترة (  $t_1 - t_0$  ) تمثل الزمن اللازم لفوق أكسيد الهيدروجين لإنتاج كمية من اليود مكافئة للكمية المضافة من ثيو صلفات الصوديوم بهذه المرحلة .

يضاف جزء آخر من ثيو كبريتات الصوديوم مقداره 1 مليلتر إلى قارورة التفاعل . إذا تمت هذه العملية بعد ظهور اللون الأزرق بفترة قصيرة

ولتكن  $t_1$  . فسوف يختفي اللون الأزرق ثانية وتمضي فترة زمنية قصيرة قبل ظهوره ثانية . يلاحظ زمن ظهور اللون الأزرق وليكن  $t_2$  ثم تسجل الفترة الزمنية  $(t_2 - t_0)$  تكرر هذه الطريقة إلى أن يتم إضافة 10 ملييترات من ثيوكبريتات الصوديوم .

بنهاية العملية تلاحظ درجة حرارة الخليط المتفاعل، فإذا كانت مختلفة عن درجة الحرارة البدائية فتؤخذ درجة الحرارة الوسطي لبدء التفاعل ونهايته .

تعاد التجربة بدورق مغموس بماء درجة حرارته  $16^\circ\text{C}$  ( لا تستحسن درجة حرارية أعلى لقصر الفترة الزمنية لأخذ الملاحظات الدقيقة على التجربة ) .

مرة ثانية يضاف 10 ملييترات من ثيوكبريتات الصوديوم بالتسلسل الكمي نفسه كما بالتجربة الأولى . وتتكون الفترات الزمنية في التجربة الثانية  $(t_i - t_0)$   $(t_2 - t_0)$  حيث  $i = 1, 2, 3, \dots$  حيث تمثل القيمة الوسطى لهذه النسب ثوابت السرعة .

$$\left[ \frac{(t_i - t_0)}{(t_1 - t_0)} \right]_{\text{mean}} = \frac{k'}{k}$$

وتحسب طاقة التنشيط  $E$  من المعادلة رقم ( 3 ) .

## التجربة رقم ( ٢٥ )

### تعيين رتبة التفاعل

النظرية :

يحفز تفاعل البروم والأسيتون بواسطة محلول حامضي ، ويعطي معدل

التفاعل كما يلي :

$$\frac{dx}{dt} = k [H^+]^a [Br_2]^b [CH_3COCH_3]^c \quad \dots (1)$$

حيث إن كلاً من  $a$  ,  $b$  أو  $c$  رتبة التفاعل بالنسبة للعامل الحفاز ، البروم والأسيتون وإذا كان تركيز أيون الهيدروجين ثابتاً بسلسلة من التجارب . يمكن عندها كتابة المعادلة السابقة كالتالي :

$$\frac{dx}{dt} = k [Br_2]^b [CH_3COCH_3]^c$$

$$k = k' [H^+]^a \quad \text{حيث :}$$

وبدراسة حركية التفاعل عند ثبوت أيون الهيدروجين يمكن عندها تحديد مرتبة التفاعل بالنسبة للبروم والأسيتون .

الأدوات والكيماويات :

قارورتان مع سدائيهما سعة كل منهما 250 مليلترات، ثرموستات عند درجة الحرارة 25°م ، ماصة ، ساعة توقيت 0.02 M محلول بروم 1 M محلول أسيتون ، 1 M حامض الكبريتيك 0.25 M محلول أيوديد البوتاسيوم 0.01 M محلول كبريتات الصوديوم 1M محلول ثنائي كربونات الصوديوم .

العملي :

يوضع حوالي 100 مليلتر من 0.02 M محلول البروم بقارورة ويوضع بالقارورة الأخرى خليط من 50 مليلتر أسيتون و 50 مليلترات حامض

الكبريتيك . تعلق القارورتان بالثرموستات عند درجة الحرارة 25°م وتتركان لمدة 15 دقيقة لتصلًا حالة الاتزان الحراري .

ثم يضاف الأسيتون إلى محلول البروم وتشغل حينها ساعة التوقيت . تؤخذ نماذج من الخليط المتفاعل مقدار كل منها 10 مليليتراً بفترة زمنية مقدارها 5 دقائق وتصب بقارورة حاوية على 10 مليلترات من  $M$  1 محلول ثنائي كاربونات الصوديوم وحوالي 2 مليلتر من  $M$  0.25 محلول أيوديد البوتاسيوم .

يعاير الأيودين المتحرر بمحلول  $M$  0.01 كبريتات الصوديوم ويرسم شكل بياني بين حجم كبريتات الصوديوم والزمن . يتابع التفاعل حتى إتمامه أو لمدة أقصاها 40 دقيقة .

تعاد التجربة بوضع 100 مليلتر من  $M$  0.02 محلول البروم في قارورة، لكن يوضع بالقارورة الثانية خليط من 25 مليلتراً أسيتون و 25 مليلترات ماء و 50 مليلترات حامض كبريتيك .

تجري تجربة ثالثة باستخدام خليط من 37.5 مليلتر أسيتون 12.5 مليلترات ماء و 50 مليلترات حامض كبريتيك بالقارورة الثانية .

بافتراض زيادة كمية الأسيتون لكل الحالات بحيث يمكن افتراض ثبوت تركيزه خلال التفاعل، لذا تستنتج مرتبة التفاعل بالنسبة للبروم من الأشكال البيانية. يرسم شكل آخر من النتائج لاستحصا لمرتبة التفاعل بالنسبة للأسيتون . كما يجب اشتقاق قيمة الثابت  $k$  ( تكون تراكيز الأسيتون وحامض الكبريتيك المذكورة بالطريقة عيارية ) .



## التجربة رقم ( ٢٦ )

### تعيين الشد السطحي باستعمال مقياس التوتر السطحي

النظرية :

يرتبط الشد السطحي لسائل بوزن قطرة منه تسقط تجربة من نهاية أنبوبة

$$D = \frac{mg}{2\pi r F} \quad \text{بالتعبير التالي :}$$

حيث  $\gamma$  الشد السطحي .  $m$  كتلة القطرة الساقطة .  $g$  عجلة الجاذبية الأرضية .  $r$  قطر نهاية الأنبوب و  $P$  دالة إلى  $\gamma / r^{1/3}$  حيث  $\gamma$  حجم القطرة الساقطة .

وباستخدام مقياس الشد السطحي لقياس الشد السطحي يصب حجم ثابت من السائل كقطرات ساقطة بحرية من نهاية الأنبوب ويحسب عدد القطرات المتكونة وبإعادة التجربة للحجم نفسه من سائل أساس ( معلوم شدة السطحي ) ، يمكن عندها حساب الشد السطحي المجهول من العلاقة :

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1 g F_2}{m_2 g F_1} = \frac{\gamma_1 d_1 F_2}{\gamma_2 d_2 F_1}$$

حيث  $d_1$  و  $d_2$  كثافة السائل الأول والسائل الثاني على التوالي .

أما الدالة  $F$  فتعتبر شكلاً بسيطاً ضمن مجال واسع من قيم  $\gamma = r^{1/3}$  .  
والم يكن هناك اختلاف كبير بحجم قطرات السائلين يمكننا كتابة ما يلي :

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\gamma_1 d_1}{\gamma_2 d_2}$$

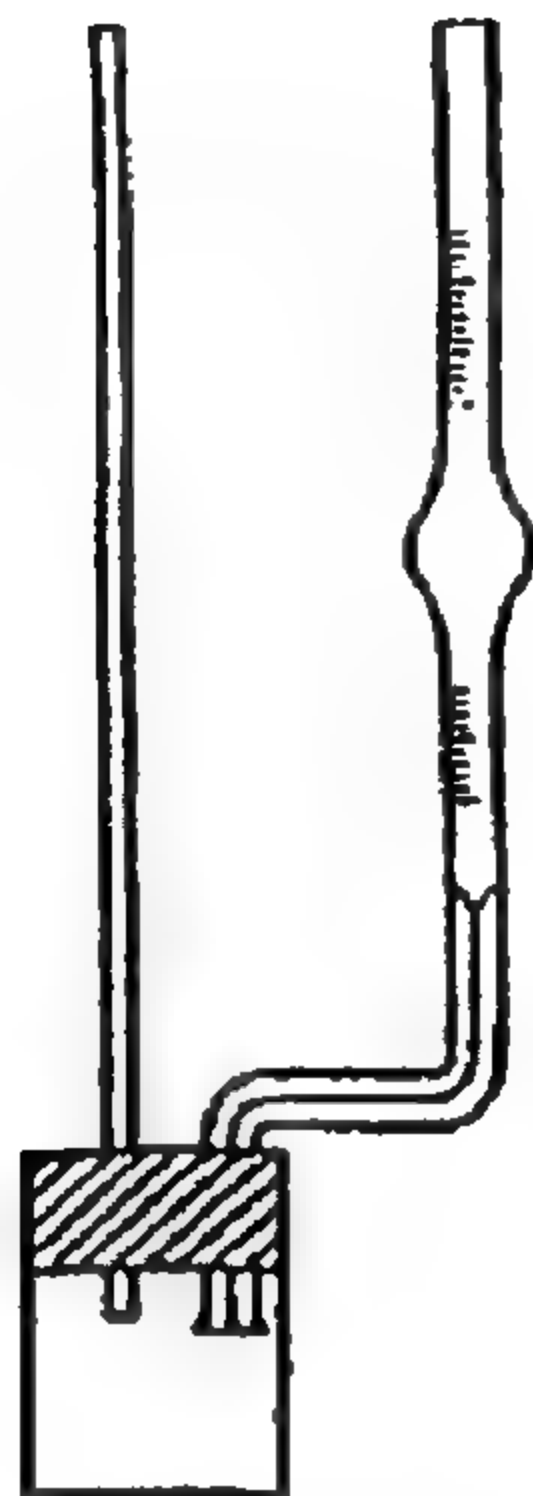
إذا كانت  $\gamma$  تساوي حجم كل سائل ساقط ،  $n_1$  و  $n_2$  عدد قطرات السائل

$$\gamma_2 = \frac{\gamma}{n} \quad \gamma_1 = \frac{\gamma}{n} \quad \text{عندها :}$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2 d_1}{n_1 d_2} \quad \text{لذا :}$$

### الأدوات والكيماويات :

مقياس الشد السطحي بطريقة وزن النقطة ( Stalagmemeter ) ( الشكل التالي ) وعاء مستقبل، ثرموستات عند درجة الحرارة 20°م بنزين ورابع كلوريد الكربون .



مقياس التوتر السطحي

### العملي :

يعاير مقياس الشد السطحي لإيجاد مقدار التقسيمات المناظرة لقطرة واحدة من السائل، إذ يجب إجراء ذلك لكل سائل بشكل منفصل وذلك قبل تسجيل الملاحظات الأساسية . كما يجب أن يكون الجهاز نظيفاً وجافاً قبل الشروع بالتجربة، بعد معايرة الجهاز هذه يمكن تجري أجزاء القطرة، إذا لزم ذلك، وبدقة 0.05 من القطرة .

وبعد ذلك يملأ مقياس الشد السطحي بالبنزين ويثبت مع الوعاء المستقبل ثم توضع المجموعة في الثرموستات عند درجة الحرارة 20°م بحيث إن مستوى السائل بمقياس الشد السطحي أقل منه بالثرموستات .

بعد الوصول إلى الاتزان الحراري يعاير بجريان البنزين من مقياس الشد السطحي بمعدل لا يزيد عن 15 قطرة بالدقيقة . ويمكن ضبط معدل الجريان بتثبيت قطعة أنبوب مطاطية بماسك ملولب في نهاية مقياس الشد السطحي .

يحسب عدد القطرات المتكونة وكذلك مستوى انخفاض البنزين من الإشارة العليا إلى الإشارة السفلي بمقياس الشد السطحي . يعاد القياس إلى أن يتم الحصول على نتائج متطابقة، أي لا يختلف عدد القطرات بالقياسات المختلفة عن 0.5 من القطرة .

ينظف مقياس الشد السطحي ويجفف ثم تعاد التجربة باستخدام سائل ذي شد سطحي مجهول ، ومثال ذلك ، رابع كلوريد الكربون .

ومن النتائج يحسب الشد السطحي للسائل المدروس . علمًا بأن الشد السطحي للبنزين عند درجة الحرارة 20°م هي :  $( 28.88 \text{ dyne Cm}^{-1} )$  .

## التجربة رقم ( ٢٧ )

تعيين التوتر السطحي البيني (بطريقة الحقنة المايكرومترية)

النظرية :

يتعلق حجم قطرة السائل المتحررة من فتحة صغيرة بالشد السطحي للسائل،

$$v = \frac{m \cdot g}{2\pi r F} \quad \text{والتي يمكن حسابها من المعادلة :}$$

حيث  $m$  كتلة القطرة ،  $g$  عجلة الجاذبية الأرضية ،  $r$  القطر الخارجي للأنبوبة الشعرية و  $F$  عامل يعتمد على  $v / r^{1/3}$  حيث  $v$  حجم القطرة . ويمكن تحديد ناتج الضرب  $rF$  لسائلين غير متزجين  $A$  و  $B$  ذي الشد البيني ( interfacial tension )  $A \gamma B$  .

حيث يمكن استخدام هذا العامل لحساب الشد البيني  $A \gamma C$  بين أحد السائلين المذكورين وليكن  $A$  وسائل ثالث  $C$  ، شريطة إجراء التجارب مع  $A$  و  $C$  بظروف مشابهة للتجارب مع  $A$  و  $B$  .

تفيد طريقة حجم القطرة بشكل خاص لتحديد الشد البيني، أما الحقنة المايكرومترية فهي مناسبة لقياس حجم القطرة . ويعطي الشد البيني

$$A \gamma B = \frac{v(d_A - d_B)g}{2\pi r F} \quad \text{لسائلين بما يلي :}$$

حيث  $d_A$  و  $d_B$  كثافة السائلين  $A$  و  $B$  (  $d_A > d_B$  ) .

الأدوات والكيماويات :

حقنة مايكرومترية ، بنزين ، كلوروفورم ، رابع كلوريد الكربون ومحلول حامض الكروميك .



## العملي :

تنظف الحقنة المايكرومترية بمحلول حامض الكروميك ثم تغسل كلياً بالماء المقطر . ما لم تنظف نهاية الإبرة بشكل جيد فسوف تظهر مشاكل بتكوين القطرة إذ ستغطي نهاية الإبرة كلياً .

لذا يمكن وضع إبرة الحقنة بمكان رطب تماماً ( عندها  $r =$  القطر الخارجي للإبرة ) أو وضعها بمكان جاف كلياً ( عندها  $r =$  القطر الداخلي للإبرة ) .

فإذا لم تزل أيونات الكروميك تماماً بعد تنظيف الإبرة فإنها تترطب بسرعة وبوجود طور عضوي بالحقنة فمن الصعوبة تكوين قطرة بل ستغطي القطرة نهاية الإبرة المستدقة.

وبحالة أخرى إلم تنظف الإبرة بحامض الكروميك وبوجود طور سائل بالحقنة يحتمل كثيراً أن تكون الأنبوبة ماصة للماء عندها تتكسر قطرات الماء داخل الإبرة، لذا يفضل بشكل عام غسل الحقنة بحامض الكروميك ثم غلّسها تماماً بالماء بعدها يتم إجراء التجربة بحيث يبقى الماء دائماً داخل الحقنة .

بعد تنظيف الحقنة وغلّسها، تملأ بالماء المقطر ثم تكون قطرات ووبطء بالبنزين . أما إنزال آخر 10 بالمائة من القطرات فيتم بمدة لا تقل عن دقيقة ونصف، ولا يستحصل حجم القطرة  $v$  بدقة إلا بحرص شديد عند ضبط اللولب المايكرومترى تتكون عدة قطرات .

ويسجل حجمها الوسطي . ثم تستحصل كثافات البنزين، الماء ، والشد البيني  $\gamma$   $C_6H_6$   $H_2O$  عند درجة حرارة التجربة، لذا تستحصل قيمة  $g / rF$  والتي تدمج مع نتائج تجارب أخرى وبيانات أخرى من الجدول التالي لحساب الشد البيني للماء والكلوفورفورم  $\gamma$   $CCl_2$   $H_2O$  والماء ورابع كلوريد الكربون  $\gamma$   $CHCl_3$   $H_2O$  .

الجدول ( 1 ) . تغير F مع  $v / r^{1/3}$  ( 1 ) .

$r / v^{1/3}$	F	$r / v^{1/3}$	F
0.00	1.0000	1.00	0.6098
0.30	0.7265	1.05	0.6179
0.35	0.7011	1.10	0.6280
0.40	0.8628	1.15	0.6407
0.45	0.6669	1.20	0.6535
0.50	0.6515	1.225	0.656
0.55	0.6362	1.25	0.652
0.60	0.6250	1.30	0.640
0.65	0.6171	1.35	0.623
0.70	0.6093	1.40	0.603
0.75	0.6032	1.45	0.583
0.80	0.6000	1.50	0.567
0.85	0.5992	1.55	0.551
0.90	0.5998	1.60	0.535
0.95	0.6034		

## التجربة رقم ( ٢٨ )

### تعيين تغير الشد السطحي لسائل مع درجة الحرارة

النظرية :

يتغير الشد السطحي لسائل بتغير درجة الحرارة، وقد اقترحت عدة معادلات لربط الشد السطحي مع درجة الحرارة، وأكثرها محقةً لذلك هي :

$$v \left( \frac{M}{d} \right)^{\frac{2}{3}} = K (t_1 - 6 - t) \quad \dots (1)$$

حيث الكثافة،  $M$  الوزن الجزيئي،  $t_1$  درجة الحرارة الحرجة للسائل المدروس و  $K$  ثابت .

ولقد وجد أنه لمواد كثيرة ، مثلاً ، ثنائي كبريتيد الكربون ، رابع كلوريد الكربون وثنائي أنيل الأيثر تكون قيمة معامل درجة الحرارة  $K$  ثابتة وهي حوالي 2.1 ، وتكون قيمة  $K$  أقل من ذلك لسوائل معينة كالماء ، الكحول وحامض الكربوكسيل ومتغيرة مع درجة الحرارة.

ويرجع هذا السلوك لارتباط هذه السوائل إذ لا يكون الوزن الجزيئي الفعال لها  $M$  ولكن  $Mx$  حيث  $x$  درجة الارتباط . لذا يعطي معامل درجة الحرارة كالتالي :

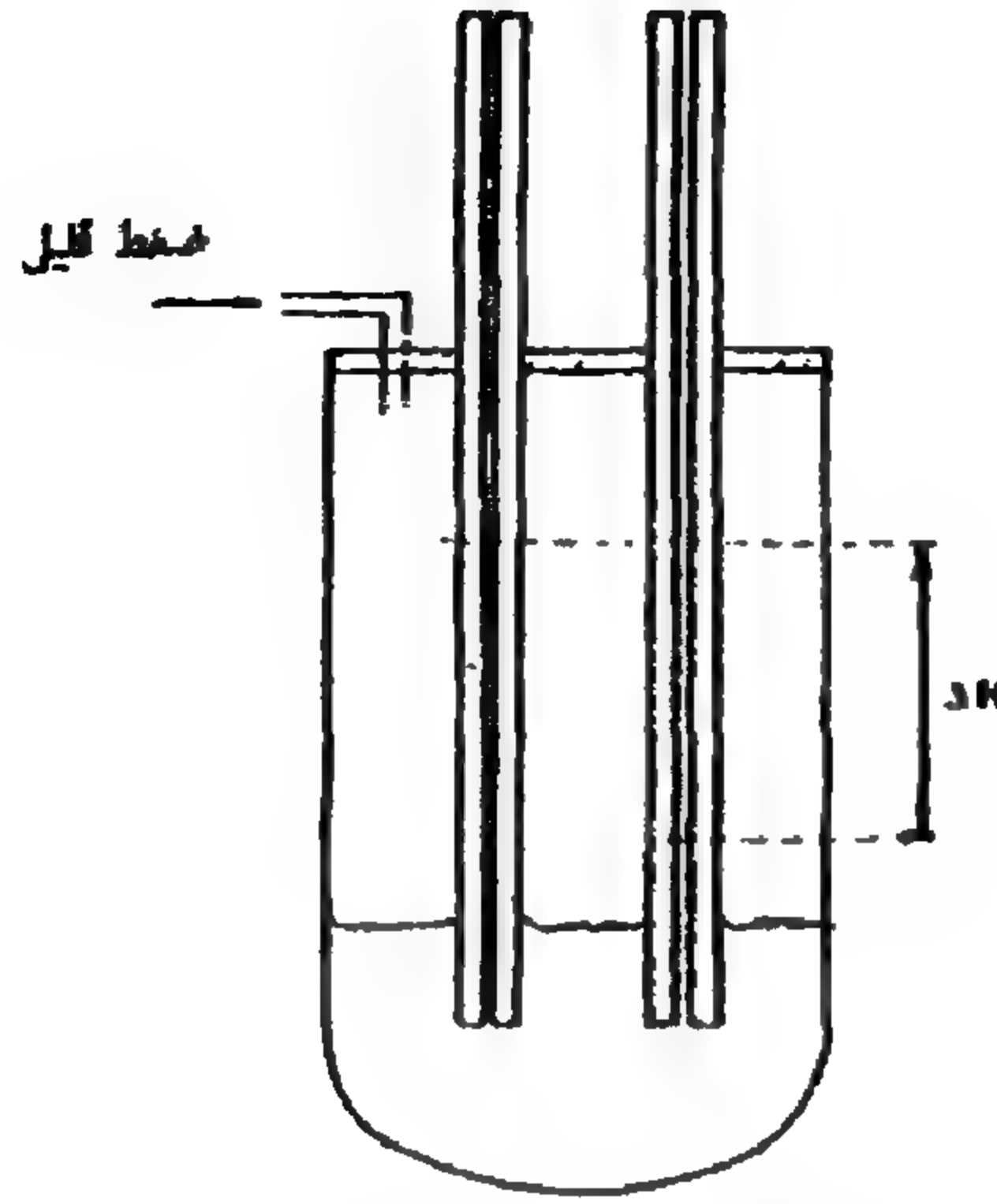
$$\frac{d[v(Mx/d)^{2/3}]}{dT} = K = 2.1 \quad \dots (2)$$

فإذا كانت  $k'$  القيمة التجريبية معتمدة على افتراض أن  $x = 1$  عندها :

$$x = (2.1 / K')^{2/3} \quad \dots (3)$$

ويمكن تحديد الشد السطحي لسائل من ملاحظة فرق ارتفاع السائل بأنبوبتين شعريتين مختلفتين بفتحتيهما ومغموستين بالسائل ، كما في الشكل التالي . وتعطي نسبة الشدين السطحين للسائلين  $A$  و  $B$  بالمعادلة التالية :

$$\frac{\gamma_A}{\gamma_B} = \frac{(d_A \cdot \Delta h_A)}{(d_B \cdot \Delta h_B)} \quad \dots (4)$$



جهاز معرفة الارتفاع النسبي بالأنابيب الشعرية

حيث  $\Delta h_A$  .  $\Delta h_B$  الفرق بمستويي السائلين A , B على التوالي بالأنابيب الشعرية  $\Delta h_A$  .  $\Delta h_B$  وكثافة كل من السائلين والشد السطحي لأحد السائلين (1) ، يمكن عندها تحديد الشد السطحي للسائل الآخر .

وبإجراء التجربة عند عدة درجات حرارية مختلفة وحسب المعادلة (1) يعطي رسم  $\gamma (M/d)^{2/3}$  مقابل  $t$  خطاً مستقيماً .

ويرتبط الشد السطحي بارتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية كما بالمعادلة التالية :

$$\gamma = \frac{rhdg}{2 \cos \theta} \quad \dots (5)$$

حيث  $r$  قطر الأنبوبة الشعرية ،  $g$  عجلة الجاذبية الأرضية و  $\theta$  زاوية

تلامس الأنبوبة الشعرية بالسائل . إذا ابتلت الأنابيب الشعرية كلياً ،  $\theta = 0$

فالأنبوبتان الشعريتان لهما أنصاف أقطار  $r_1$  ,  $r_2$  يكون :

$$\Delta h = \gamma \left( \frac{2}{dg} \right) \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad \dots (6)$$



وباستخدام سائل ذي شد سطحي معلوم يمكننا الوصول لقيمة :  $\left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$

وبوجود أنبوبيتين شعريتين لهما فتحتين قياسيتين ، فلا نحتاج استخدام سائل ذي شد سطحي معلوم لمعايرة النظام وذلك لمعرفة أقطار الأنابيب الشعرية .

### الأدوات والكمالويات :

أنبوبيتان شعريتان تتراوح أقطار فتحتيهما 1.5 إلى 2 مليليترو 0.3 إلى 0.4 مليليترو ، ثرموستات زجاجي، كاثوميترو بنزين .

### العملية :

تنظف الأنابيب الشعرية وأنبوبة الغليان بمحلول حامض الكروميك ، الماء ثم بالكحول . وتجفف الأجهزة ويوضع حجم قليل من الماء المقطر بأنبوبة الاختبار ثم تغمس بها الأنابيب الشعرية كما هو مبين بالشكل السابق .

يقاس الفرق بارتفاع الماء المقطر داخل الأنابيب الشعرية  $\Delta h$  ، باستخدام الكاثوميترو وذلك عند درجات الحرارة 20°م ، 30°م ، 50°م . تنظف أنبوبة الغليان والأنابيب الشعرية وتجفف كما سبق وتعاد التجارب عند الدرجات الحرارية السابقة نفسها وذلك باستخدام البنزين .

يجب الوصول إلى الاتزان عند كل درجة حرارية مع التأكد من أن درجة حرارة السائل في أنبوبة الاختبار مماثلة لدرجة حرارة الثرموستات . هذا الاتزان الحراري يستغرق وصوله حوالي 15 إلى 20 دقيقة . ويجب تطبيق ضغط قليل على النظام، كما في الشكل السابق .

وستحصل نذبية بقعر السائل . ويجب ألا يتغير فرق ارتفاع السائل داخل الأنابيب الشعرية  $\Delta h$  جراء إزالة الضغط المطبق . بحال حصول تغير بارتفاع السائل يعني ذلك أن الأنابيب الشعرية وسخة مسبقاً ويستلزم تنظيفها ثانية .

يجب قياس كثافات السوائل بواسطة بكتوميتر ( جهاز لقياس الكثافة ) وبحال عدم معرفة أقطار الأنابيب الشعرية تستخدم المعادلة (4) لحساب الشد السطحي للبنزين عند الدرجات الحرارية الثلاث .

أما المعادلة (5) فتستخدم عند معرفة الأقطار الداخلية للأنابيب الشعرية .  
يرسم شكل بياني بين  $( M / d )^{2/3}$  مقابل  $t$  ويستحصل منه  $K$  من الميل . كما يجب حساب  $x$  للماء من المعادلة (3) .

## التجربة رقم ( ٢٩ )

### تعيين الامتزاز بطريقة الامتزاز الأيزوثيرمي

النظرية :

يمكن التعبير عن تغير قدرة المادة على الامتزاز بتغير تركيز المادة الممتزة بواسطة الامتزاز الأيزوثيرمي ، ويعرف ذلك أحياناً بامتزاز فرندلج الأيزوثيرمي ( Freundlich adsorption isotherm ) .

$$a = ke^{1/n} \quad \dots (1)$$

حيث  $a$  كتلة المادة الممتزة لكل وحدة كتلية مازة ،  $c$  التركيز المترن للمادة الممتزة وكلاً من  $k$  ,  $n$  ثوابت .  
ويمكن كتابة المعادلة (1) كالتالي :

$$\log a = \log k + \frac{1}{n} \log c \quad \dots (2)$$

لذا ينتج من رسم  $\log a$  مقابل  $\log c$  خطاً مستقيماً ميله  $1 / n$  وتقاطعه مع المحاور  $\log k$  .

وعند تحديد الامتزاز بطريقة أحادية يمكن حينها التعبير وبشكل جيد عن سلوك النظام بأيزوثيرم آخر يعرف بلانجمير أيزوثيرم ( Langmuir isotherm ) .

$$a = \frac{k_1 c}{1 + k_2 c} \quad \dots (3)$$

حيث  $k_1$  ,  $k_2$  ثابتين . يمكن كتابة هذه المعادلة كالتالي :  
 $c / a = (k_2 / k_1) c + 1 / k_1 \quad \dots (4)$   
ويمكن اختبار الأيزوثيرم برسم  $c / a$  مقابل  $c$  .

## الأدوات والكمائيات :

- ( أ ) امتزاز الأسيتون بواسطة الفحم : قارورة يود ، فحم ، أسيتون ، حامض كبريتيك عياريته 2N ، هيدروكسيد الصوديوم بغيرية 2N ، محلول يود عياريته 0.1N ومحلول ثيوكبريتات الصوديوم بغيرية معلومة .
- ( ب ) امتزاز حامض الخليط بواسطة الفحم : حامض خليك نظامي ، هيدروكسيد الصوديوم عياريته 0.1N وفحم .

## العملي :

يمكن تحري امتزاز كل من حامض الخليك والأسيتون .

### أولاً - امتزاز الأسيتون بواسطة الفحم :

يحضر محلول من الأسيتون بغيرية حوالي 0.2M وذلك بخلط 15 مليليتراً أسيتون مع 11 مليليتراً ماء . يخفف 50 مليليتراً من هذا المحلول إلى 250 مليليتراً بقارورة مدرجة .

ثم يحدد الأسيتون بالطريقة التالية، يوضع 10 مليليترات من محلول الأسيتون في قارورة الأيودين ويضاف إليه حوالي 12 مليليترات هيدروكسيد الصوديوم بغيرية 2N مع 12 مليليتراً ماء .

ثم يضاف 40 مليليتراً من يود ذي عيارية 0.1N تغلق القارورة وترج جيداً وتترك لمدة عشر دقائق . يضاف بعدها إلى القارورة حوالي 12 مليليتراً حامض كبريتيك بغيرية 2N وكذلك 12 مليليتراً ماء ، ثم يعاير اليود المتحرر بمحلول كبريتات الصوديوم ذي عيارية 0.1N ويكافئ مليليتراً واحداً من 0.1N أيودين إلى 0.000967 جم أسيتون .

يهرز 100 مليليتراً أسيتون بغيرية 0.2M مع 1.00 جم فحم لمدة دقيقتين . ثم يرشح الخليط بورقة ترشيح جافة، ثم تلقي العشرة مليلترات الأولى من الرشاح



( إذ يمكن حصول امتزاز بها بورقة الترشيح ) ثم يحدد الأسيتون الناتج بالرشاحة حجمياً بعد تخفيفه كما ذكر سابقاً .

تعاد التجربة باستخدام تراكيز مختلفة مثل 0.05 , 0.02 , M0.005 من محلول الأسيتون المستحصل بتخفيف مناسب للمحلول الأول ذي التركيز 0.2M ولا تحتاج رشاحات هذه التجربة للتخفيف قبل تحليلها، ويعطي إضافة 20 مليليتراً أيودين بعبارية 0.1M فائضاً مناسباً لتحديد كمية الأسيتون .

يحسب الأسيتون الممتز ' a ' بفرق التراكيز قبل وبعد التجربة . يرسم  $\log$  a مقابل  $\log c$  ، حيث c تركيز الأسيتون الموجود بالرشاحات، ومن الرسم تحدد قيمة k و n من تلاقي الخط المستقيم الناتج وميله على التوالي .

ثانياً - امتزاز حامض الخليك بواسطة الفحم :

يخفف محلول حامض الخليك العياري بعامل مقداره 2 , 4 , 10 , 20 و 50 ليصبح الحجم النهائي 100 مليليتراً بكل حالة . يوضع 100 مليليتراً من حامض الخليك العياري بإحدى القارورات المخروطية الست ويوضع بالخمس الباقية المحاليل المخففة والتي يشغل حجم كل منها 100 مليليتراً .

توزن نماذج ( حوالي 3 جم ) من الفحم المنشط وتوضع بكل قارورة ثم تمزج المحاليل بفترات متواترة أمداً 15 دقيقة . ترشح محتويات كل قارورة بورقة ترشيح جافة تلقى 10 مليليتراً من الرشاح البدائية للأسباب الأنفة الذكر .

يسمح حجم معلوم من الرشاح بواسطة هيدروكسيد الصوديوم ذي عبارية 0.1N وكأحجام مناسبة من الرشاح هي 2 مليليتراً من المحلول الأكثر تركيزاً ويليه على التوالي 5 , 10 , 25 , 50 مليليتراً من المحاليل الباقية الأكثر تخفيفاً .

من المهم أن تكون الأزمنة متساوية ولكل الحالات بين إضافة الفحم وأجزاء الترشيح وكذلك المدة الصغرى لحصول الاتزان ، هي 15 دقيقة ويفضل أن تكون 30 دقيقة أو ساعة .

تحسب كمية حامض الخليك الممتزة لكل جرام من المادة المارة ( الفحم المنشط ) إذ تختبر طريقتان فريندليخ ولانجمير **Langmuir , Freundick** برسم  $\log a$  مقابل  $\log c$  ,  $c / a$  مقابل  $c$  على التوالي .

## التجربة رقم ( ٣٠ )

### تعيين تغير التوصيل الكهربائي مع التركيز للإلكتروليتات القوية والضعيفة

النظرية :

يعرف التوصيل النوعي  $K$  لأي موصل كهربائي بمقلوب المقاومة النوعية لانتقال التيار الكهربائي ، أي :

$$K = \frac{1}{aR} \Omega^{-1} \text{Cm}^{-1}$$

حيث  $R$  المقاومة ،  $l$  الطول ( رسم ) .  $a$  مساحة مقطع الناقل ( سم<sup>2</sup> ) .  
نحصل على التوصيل المكافئ ،  $A$  من ضرب التوصيل النوعي بحجم المحلول ( سم<sup>3</sup> ) والحاوي على واحد جم بين الإلكتروليت كما يلي :

$$A = K v \Omega^{-1} \text{Cm}^{-2} \text{eqt.}^{-1} \quad \dots (1)$$

حيث  $\text{eqt.}$  مكافئ . فإذا كانت  $c$  تركيز المحلول بالجرامات المكافئة في اللتر ، فإن  $v$  تساوي  $c$  1000 ، وبإهمال الفرق بين الملييلتر والسنتيمتر المكعب ، عندها :

$$A = K 1000 c \Omega^{-1} \text{Cm}^{-2} \text{eqt.}^{-1} \quad \dots (2)$$

لاحظ بأن المكافئ كمية من المادة مرافقة بانتقال فردي واحد من الكهرباء فإذا حمل جزيء واحد  $n$  فردي من الكهرباء فهناك  $n$  مكافئ بالجزيء الواحد . فقط بحال ترافق جزيء واحد بانتقال فردي واحد فإن الجزيء والمكافئ متماثلان .

ويتغير كل من التوصيل النوعي ( Specific Conductance )  
والمواصلة المكافئة ( equivalent Condustance ) للمحلول بتغير تركيزه . إذ

تزداد الموصلية النوعية بزيادة تركيز المحلول . وتزداد الموصلية المكافئة بزيادة تخفيف المحلول لنحصل على قيمة حدية  $A$  . عند التخفيف اللانهائي أي عندما يكون التركيز يساوي صفراً .

ولا تساوي قيمة المكافئ الإلكتروني بتركيز الصفر نظيرتها للمذيب النقي . بينما الموصلية المكافئة للمحلول تكون عندما تصبح المسافة لانهائية بين أيونات الإلكترونات ؛ لذا فهي حرة من التجاذب البيني . ونجد أنه بالنسبة لإلكترونات خاصة، اقترح ( Kohlraush ) علاقة تجريبية كالتالي :

$$A = A_0 - b \sqrt{C}$$

حيث  $b$  ثابت . وتعرف هذه الإلكترونات بالإلكترونات القوية إذ يعطي رسم  $A$  مقابل  $\sqrt{b}$  خطاً مستقيماً لتراكيز حتى  $0.01N$  . والمعادلة صحيحة لحدود بعض بالمائة، وعلى أي حال فهي صحيحة لتراكيز حتى  $0.1N$  من الإلكترونات أحادية التكافؤ منفردة .

ولمحاليل مخففة من الإلكترونات أخرى كثيرة . كحامض الخليك لا تعطي شكلاً بيانياً ذا خط مستقيم . إذ تعرف هذه بالإلكترونات الضعيفة وتزداد قيمة التوصيل المكافئ بسرعة عندما تقترب قيمة  $\sqrt{c}$  من الصفر . ولا يمكن عندها استكمال الشكل لإيجاد قيمة  $A$  .

### الأدوات والكمالويات :

قنطرة دوران ( Doran ) للتوصيل الكهربائي . خلية للتوصيل الكهربائي حيث يكون ثابت الخلية حوالي  $0.36$  . ثرموستات وأيضاً  $0.1N$  أو  $0.01N$  محلول كلوريد البوتاسيوم ،  $0.1N$  محلول كلوريد الصوديوم،  $0.1N$  حامض الخليك وماء موصل لكهرباء .

ونلاحظ أنه يجب قياس القدرة على التوصيل الكهربائي للماء الموصل بشكل منفصل وطرح القيمة من قدرة المحاليل على التوصيل الكهربائي .



ويجب تنظيف خلايا التوصيل الكهربائي جيداً ثم إمرار بخار بها قبل الاستعمال ويجب استعمالها بحرص لسهولة تهشمها وارتفاع ثمنها . كما يستلزم طلاء الأقطاب بطبقة رقيقة من البلاتين الأسود وعدم لمسها ثم تغمس بالخلايا ولا تحرك أثناء التجربة . وبحال عدم استعمال الأقطاب فتوضع بالماء المقطر .

وتحضر محاليل التوصيل وتخفف وزنياً . وعند تعذر اتباع هذه الطريقة بدقة فيجب أداء تخفيف المحاليل بحرص شديد . ويمكن استخدام 0.1 أو 0.01 محلول جرامي لتري من كلوريد البوتاسيوم لمعايرة خلايا التوصيل الكهربائي . إذ يحضر المحلول الجرامي اللتري بإذابة جرام واحد مكافئ من الإلكتروليت في 1000 جرام من الماء .

يمكن أيضاً تحضير محلول مناسب للمعايرة بإذابة وزن معلوم من كلوريد البوتاسيوم في ماء التوصيل داخل قارورة مدرجة وضبط الحجم عند درجة الحرارة يمكن 25°م يكن عندها حساب الموصلية الكهربائية من معادلة شد لومسكي .  
التجريبية التالية :  $A = 149.82 - 93.85 \sqrt{c} + 97.9c$  ( 1 - 0.2274  $\sqrt{c}$  )  
 $\sqrt{c}$

حيث e . التركيز الجرامي المكافئ باللتر .

ويختلف المحلول الجرامي اللتري قليلاً عن المحلول العياري . وفيما يلي التوصيل النوعي لكلوريد البوتاسيوم مقدرة بـ أوم<sup>-1</sup> سم<sup>-1</sup> .

درجة الحرارة	0.1 محلول جرامي لتري	0.1N	0.01 محلول جرامي لتري	0.01N
18 م	0.011167	0.01120	0.0012205	0.001224
25 م	0.012856	0.01289	0.0014088	0.001412

وعادة لا يستعمل ماء الحنفية بقياسات التوصيل الكهربائي ولأغلب الأغراض، عداً التي تستلزم دقة فائقة ، يمكن اعتبار الماء ذي الموصلية النوعية

$10^{-5}$  أوم  $1^{-1}$  سم $^{-1}$  نقيًا . وكطريقة مناسبة لتحضير " ماء الموصلية " تكون بإمرار الماء المقطر في عمود يحتوي على مخلوط من راتنجات التبادل الأيوني . ويمكن الحصول على ماء للموصلية خالٍ من المواد العضوية باستخدام أجهزة تقطير خاصة .

### العملي :

يضاف حجم معلوم من محلول كلوريد البوتاسيوم النظامي إلى خلية التوصيل بواسطة ماصة ، تغسل الأقطاب بالماء المقطر، تجفف بأوراق ترشيح، تغمس بمحلول كلوريد البوتاسيوم، ثم توضع بخلية التوصيل . إذ يجب أن تكون الأقطاب بعمق لا يقل عن 1 سم من سطح المحلول .

تثبت الخلية في الثرموستات عند درجة الحرارة 25°م . وتترك لمدة لا تقل عن 10 دقائق للتأكد من وصول النظام إلى الاتزان الحراري . تربط بعدها الخلية بقنطرة التوصيل وتقاس مقاومة المحلول ويعطي ثابت الخلية بالمعادلة التالية :  $C = R^K$

حيث  $R$  المقاومة و  $K$  التوصيل النوعي لمحلول كلوريد البوتاسيوم .

تعاد التجربة مع 0.1N من محلول كلوريد الصوديوم باستخدام كمية المحلول نفسه في خلية التوصيل . يخفف المحلول للضعفين وتقاس مقاومة المحلول الممدد . تعاد هذه الطريقة لسبعة أضعاف من التخفيف، وبكل حالة تحسب المواصلة النوعية من المعادلة .  $K = C / R$

حيث  $R$  مقاومة محلول كلوريد الصوديوم .

ويحسب التوصيل المكافئ من المعادلة ( 2 ) ترسم القيم المحسوبة للتوصيل المكافئ مقابل  $\sqrt{c}$  يحدد ميل الشكل الناتج .

وتعاد التجربة مع 0.1N من حامض الخليك ، ويرسم شكل بياني للتوصيل المكافئ مقابل  $\sqrt{c}$  . يقارن ميل هذا الشكل مع الموجود لكلوريد الصوديوم .

## التجربة رقم ( ٣١ )

### تعيين التوصيل الكهربائي في معايرة خليط حمضي

#### النظرية :

بإضافة محلول قاعدي قوي إلى محلول حامضي قوي، تنخفض حينها الموصلية الكهربائية نتيجة إحلال أيونات الهيدروجين السريعة الحركة محل أيونات المعدن الفاعلية والأبطأ حركة .

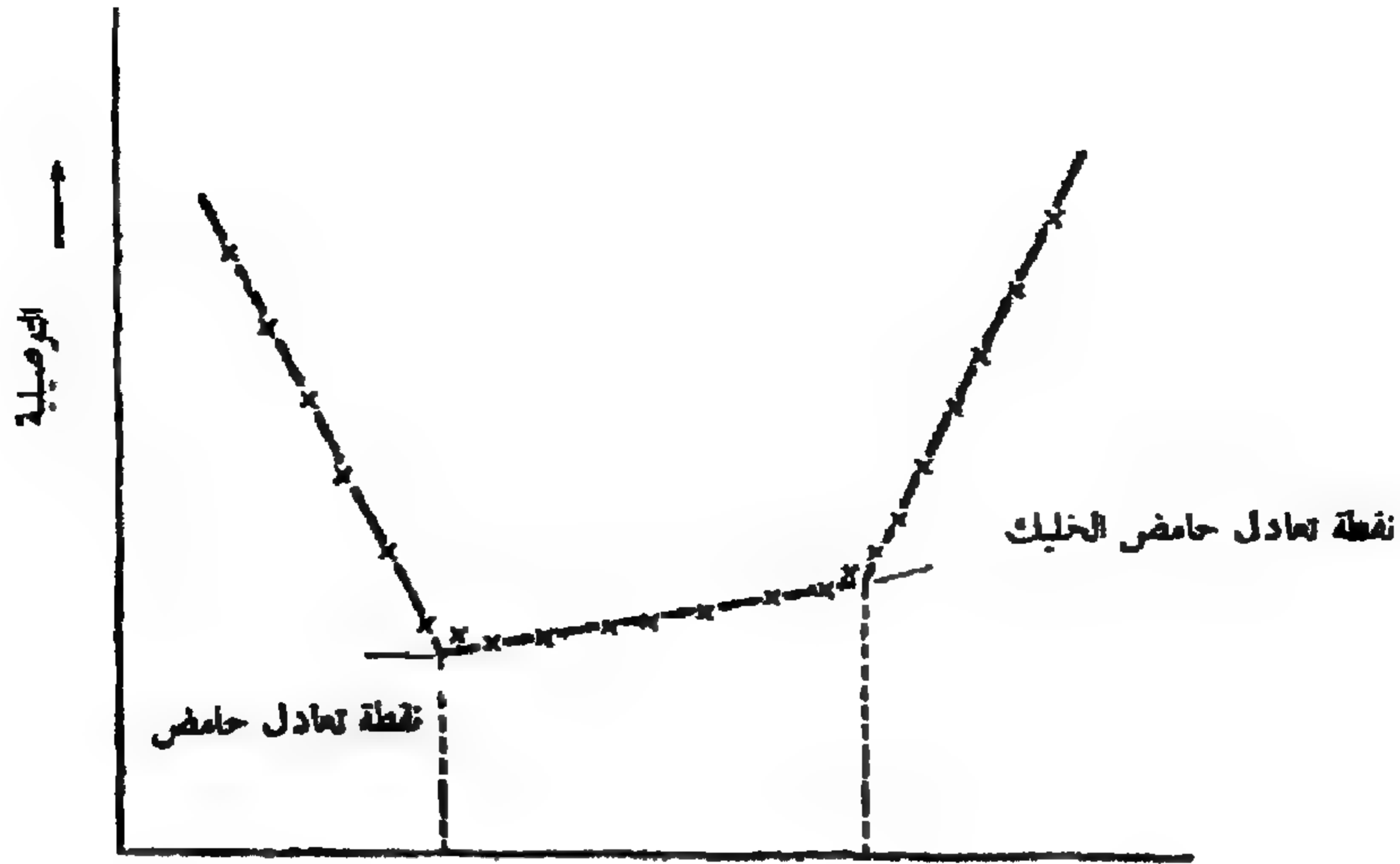
بعدها تزداد التوصيل الكهربائي بزيادة أيونات الهيدروكسيد عند إتمام المعايرة لذا يرسم مقابل حجم محلول القاعدة المضاف، فستعطي نقطة انتهاء المعايرة بانعطاف حاد بالشكل البياني .

وعند إضافة قاعدة قوية إلى حامض ضعيف، يزداد التوصيل تدريجياً في البدء، كأن يتفكك بشكل واهن إلكتروليت ضعيف ويتحول إلى أملاحه . يتبع ذلك زيادة سريعة وكبيرة بالتوصيل عند نقطة التعادل نتيجة فائض أيونات الهيدروكسيل الموجودة .

إذا تمت معايرة خليط من حامض قوى وحامض ضعيف بقاعدة قوية نلاحظ في البدء تناقص الموصلية تتبعها زيادة ثم زيادة سريعة معطية نقطتي تعادل كما بالشكل التالي :

#### الأدوات والكيماويات :

قنطرة دوران للموصلية ( Doran Conductivity Bridge )  
خلية للموصلية من النوع الذي يغمس بالمحلول ، خليط من 0.1M  
حامض الهيدروكلوريك و 0.1M حامض الخليك، ومحلول من 0.1M  
هيدروكسيد الصوديوم .



مليتر من هيدروكسيد الصوديوم  
تغير التوصيلة مع حجم هيدروكسيد الصوديوم المضاف

### العملي :

ينظف وعاء الخلية ويجفف، تشطف الأقطاب بالماء المقطر ثم بالخليط الحامضي، ويكتمل التحضير بإزالة الحامض الفائض بورق الترشيح، تغمس الأقطاب بكوب حاو على 50 مليليترًا من الخليط الحامضي ثم توصل بقنطرة الموصلية . ثم تقاس موصلية المحلول .

بعدها يصب 0.1N هيدروكسيد الصوديوم إلى المحلول الحامضي وتقاس موصلية المحلول بعد إضافة 66, 62, 85, 54, 45, 41, 37, 33, 29, 20, 16, 12, 8, و 70 مليليترًا من هيدروكسيد الصوديوم . قبل قياس الموصلية لكل إضافة يستلزم خلط المحلول جيدًا .

ويحدد الحجم الكلي للحامض والقاعدة . تعين  $V$  قيمة التوصيل، يرسم شكل بياني من  $K$  مقابل قراءات السحاحة إذ ترسم ثلاثة خطوط مستقيمة مارة بالنقاط للحصول على نقطتي التعادل .



## التجربة رقم ( ٣٢ )

### تعيين قابلية الذوبان بمقياس الموصلية

النظرية :

يمكن لمحلول مشبع بسطح قليل الذوبان ككبريتات الرصاص، يكون المحلول مخففاً بحيث يمكن الافتراض بمساواة مواصلته المكافئة ( **equivalent Conductance** ) التوصيل المكافئ لمحلول لانهائي التخفيف . يمكن الحصول على قيمة التوصيل النوعي ( **Specific Conductivity** ) لكبريتات الرصاص بتحديد الموصلية النوعية لمحلولها المشبع مطروحة منها الموصلية النوعية للمذيب .

$$K_{\text{solution}} - K_{\text{solvent}} = K_{\text{pbSO}_4}$$

وتعطي التوصيل المكافئ لكبريتات الرصاص كالتالي :

$$K_{\text{pbSO}_4} = K_{\text{pbSO}_4}^v = \frac{K_{\text{pbSO}_4}}{C}$$

حيث  $v$  الحجم بالمليترات والحاوي على مكافئ واحد من المذاب و  $C$  تركيز المحلول بالجرامات المكافئة من المذاب لكل مليلتر واحد .

بافتراض التوصيل المكافئ للمحلول المشبع مساوياً وبشكل تقريبي التوصيل المكافئ بحالة التخفيف اللانهائي . يمكننا عندها كتابة ما يلي :

$$\lambda_{\text{pb}^{2+}} + \lambda_{\text{SO}_4^{-2}} = \frac{K_{\text{pbSO}_4}}{C}$$

$$C = \frac{k_{\text{pbSO}_4}}{\lambda_{\text{pb}^{2+}} + \lambda_{\text{SO}_4^{-2}}} \quad \text{أو :}$$

حيث  $\lambda_{\text{pb}^{2+}}$  ,  $\lambda_{\text{SO}_4^{-2}}$  الموصلية الأيونية عند التركيز اللانهائي لكل من أيونات الرصاص والكبريتات على التوالي .

## الأدوات والكيمائيات :

قنطرة كامبرج للموصلية ( Cambridge Conductivity ) خلية للتوصيل الكهربائي، خلط، ماء للموصلية وكبريتات الرصاص .

## العملي :

تشطف خلية الموصلية جيداً بماء التوصيل ثم تملأ من هذا الماء مع التأكد بعدم وجود فقاعات هوائية ملتصقة بسطح الأقطاب . تقاس بعدها موصلية الماء . تشطف الخلية، وتملأ ثانية بماء الموصلية وتقاس مرة أخرى موصلية للماء .

تعاد هذه العملية إلى أن يستحصل على نتائج متطابقة . ويجب أن تتم كل القياسات السابقة عند درجة الحرارة 25°م . ويؤخذ نموذج من كبريتات الرصاص ويرج عدة مرات بماء الموصلية لإزالة أي شوائب ذائبة . يعلق نموذج كبريتات الرصاص المغسول بقارورة قد غسلت سابقاً بماء الموصلية وملأت به . تسخن القارورة إلى درجة الحرارة 30 – 35°م ، ثم توضع بثرموستات عند درجة الحرارة 25°م وتخلط بقوة إلى أن يتم الاتزان أي يشبع ماء الموصلية بكبريتات الرصاص الذائبة .

تحدد المواصلة النوعية لهذا المحلول بقياسات متتالية وباستعمال نماذج جديدة بكل قياس إلى أن نحصل على نتائج متطابقة ويجب إدخال النماذج من كبريتات الرصاص مغلقة بمرشح من الزجاج الصوفي لمنع دخول الجزيئات الصلبة إلى خلية الموصلية .

وبإعطاء الموصلية الأيونية المكافئة التالية عند التخفيف اللانهائي يمكننا حساب قابلية ذوبان كبريتات الرصاص عند درجة الحرارة 25°م مقدرة بالجرام لكل 100 جرام من الماء .

$Pb^{2+}$	$72.0 \Omega^{-1}$	$Cm^2$	$eqt.^{-1}$
$SO_4^{2-}$	$79.0 \Omega^{-1}$	$Cm^2$	$eqt.^{-1}$

## التجربة رقم ( ٣٣ )

### تعيين أعداد النقل الأيوني بطريقة هتروف

النظرية :

تشارك كل الأيونات بنقل التيار الكهربائي بعملية التحليل الكهربائي والجزء المنقول من التيار الكلي بواسطة أيون مفرد يعرف بعدد النقل لذلك الأيون . لذا فمجموع أعداد النقل لكل أيونات المحلول يساوي واحدًا .

يُنقل التيار الكهربائي بفضل هجرة الأيونات بين الأقطاب وإذا حدد المكافئ لأيون منفرد قد تنقل بين الأقطاب أثناء عملية التحلل الكهربائي ويتم التعبير عن ذلك بجزء من الكمية الكلية للكهرباء المنقلة فالعدد الناتج هو عدد النقل لذلك الأيون . وهذه هي أساس طريقة هتروف بتحديد أعداد النقل .

وبهذه التجربة سيتم تحليل كهربائي إلى  $0.05M$  من كبريتات النحاس بين أقطاب نحاسية . وسيتم إيجاد الكمية الكلية للكهرباء المنقلة أثناء عملية التحلل من زيادة كمية النحاس في المحلول حول القطب الأنودي لخلية هتروف من تحليل الأنوليت ( السائل المجاور للأنود ) عند نهاية التحلل الكهربائي .

ومن معرفة كمية الكهرباء الكلية المنقلة وزيادة عدد أيونات النحاس في الأنوليت، يمكن عندها حساب كمية النحاس المنقلة ومنها عدد النقل الأيوني .

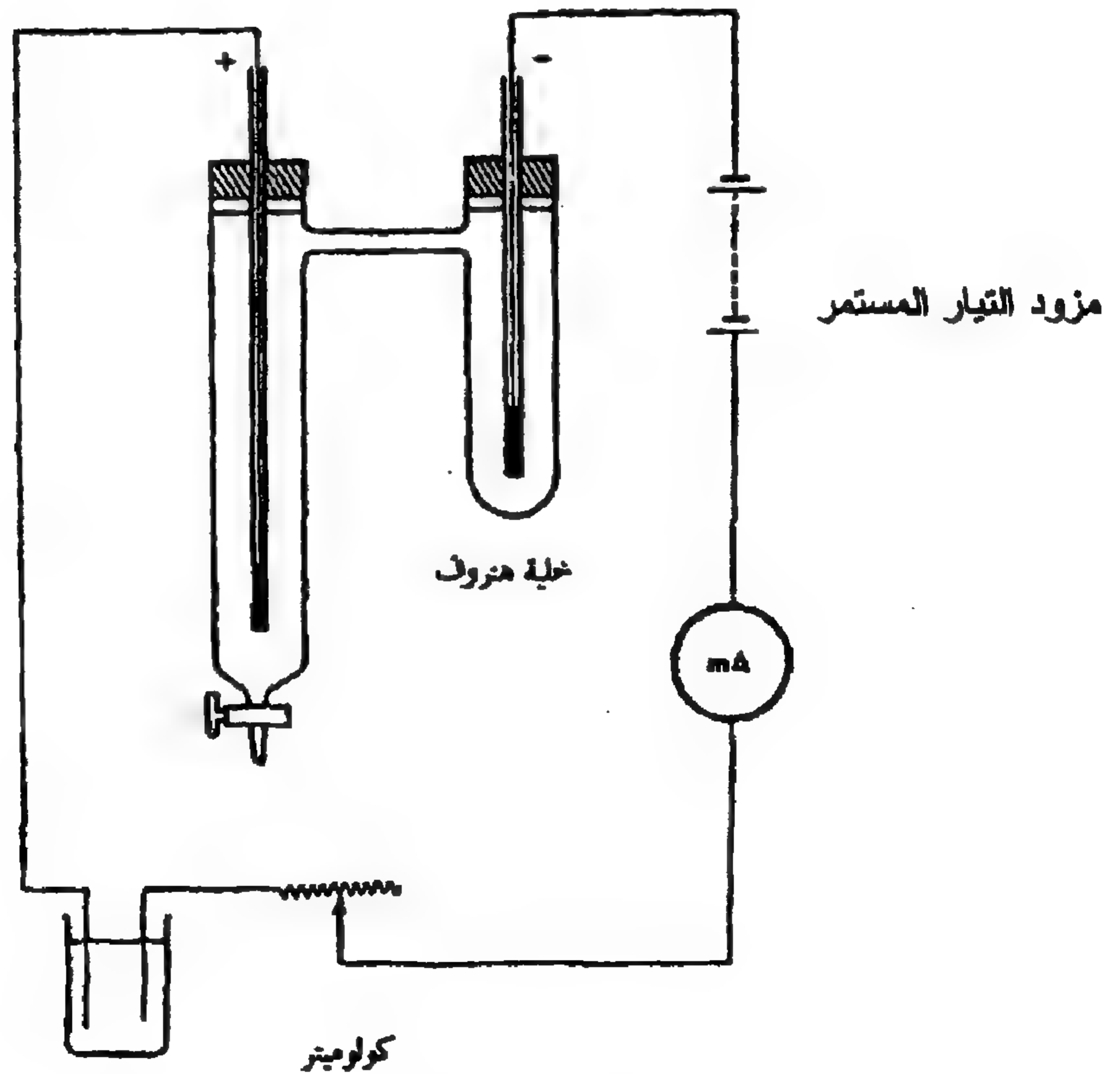
الأدوات والكيماويات :

خلية هتروف، فولتميتر نحاسي ( **Copper Coulometer** ) مزود بالتيار المستمر أي حوالي 60 فولت ، ميلي أميتر، مقاومة متغير  $0.05M$  محلول كبريتات النحاس وكذلك  $0.1N$  محلول ثيوكبريتات الصوديوم وأيوديد البوتاسيوم ومحلول من كبريتات النحاس لاستعمالها في الفولتميتر النحاسي .

## العملي :

يضاف حوالي 20 مليليتراً من 0.05M محلول كبريتات النحاس في كأس موزون ثم يوزن الكأس مع محتوياته ثانية . أما محتويات المحلول من النحاس فتحدد بواسطة أيوديد البوتاسيوم ومحلول 0.1N محلول ثيو كبريتات الصوديوم . ويعبر عن النتيجة بالمكافئ النحاسي لكل جرام منيب .

ينظف كاثود الفولتيميتر النحاسي بالماء والكحول، ثم يجفف بفرن ويوزن، يدخل الكاثود إلى الفولتيميتر ويملأ الوعاء بالمحلول المزود تملأ . خلية هتروف بمحلول 0.05M كبريتات النحاس بعد شطفها بالمحلول نفسه . وتدخل الأقطاب النحاسية وتكون الدائرة كما بالشكل التالي :



خلية هتروف والدائرة الكهربائية



يفتح التيار المستمر ويضبط التيار لحوالي 10 مليلي أمبير . يترك التحليل الكهربائي لمدة ساعتين ونصف . وبعد انتهاء التحلل يسكب حوالي ثلثي الأنوليت بكأس موزونة ثم يحدد محتويات المحلول من النحاس . ويعبر عن النتيجة بـ  $x$  جرام في الماء محتوية على  $y$  مكافئ من النحاس، حيث  $x$  وزن الماء في نموذج الأنوليت المعايير .

تجمع هذه النتيجة مع التحليل السابق وتحسب الزيادة في الأرقام المكافئة من النحاس في  $x$  جرام ماء . ويسحب الكاثود من الفولتميتر، يغسل بالماء المقطر والكحول ثم يجفف ويوزن كالسابق .

ونفرض زيادة وزن الكاثود الفولتميتر  $a$  مكافئ من النحاس، وهذه هي كمية النحاس التي قد ذابت في القطب الأنودي بخلية هتروف معطية ارتفاعاً بزيادة كمية النحاس بالمحلول، بعد هذا ينتقل النحاس بتأثير المجال الكهربائي؛ لذا فالزيادة المنظورة بكمية النحاس في الأنوليت ستكون أقل من  $a$  مكافئ .

ولو فرضنا أن زيادة النحاس المنظورة بالأنوليت  $b$  مكافئ، لذا كمية النحاس المنتقلة هي  $(a - b)$  مكافئ، والآن ستتناسب  $(a - b)$  مع كمية التيار المحمول بأيونات النحاس بينما تتناسب  $a$  مع الكمية الكلية للتيار المار . لذا يعطي عدد النقل ( Transport Number ) لأيون النحاس  $n_{Cu^{+2}}$  بما يلي :

$$n_{Cu^{+2}} = \frac{a - b}{a}$$

$$n_{Cu^{+2}} + n_{SO_4^{-2}} = 1 \quad \text{وحيث إن :}$$

تجرى الملاحظات على قيمة النتيجة بضوء الأخطاء التجريبية الحاصلة .

## التجربة رقم ( ٣٤ )

تعيين ثابت التفكك لحامض ضعيف

وذلك بطريقة e.m.f التقريبية

النظرية :

يمكن تحديد ثابت التفكك لحامض ضعيف وبدقة من قياسات القوة الدافعة الكهربائية e.m.f باستخدام خلية بدون اتصال بالسائل . أما طريقة قياس فرق الجهد والمستلزمة لخلية ذات اتصال بالسائل فتعطي نتيجة تقريبية، ولكنها أكثر استخداماً، إذ إنها طريقة سريعة ومناسبة .

وتتضمن الطريقة معايرة حامض ضعيف بقاعدة قوية، وتتبع تغير الدالة الحامضية pH أثناء المعايرة بملاحظة جهد القطب الزجاجي .

ولنفرض أن لدينا محلولاً من a مول من حامض ضعيف أحادي القاعدية HA مضافاً إليه b مول من قاعدة أحادية الحامضية MOH ، بحيث إن b أقل من a يمكن التعبير عن تفاعل القاعدة بالحامض كالتالي :



وسوف يتحلل بعض الحامض المتبقي :



كما سيحصل تميؤ ببعض الملح :



لذا سيحوي المحلول جزيئات من الحامض HA غير منحلة ، وكل من

الأيونات التالية :  $\text{M}^+, \text{A}^-, \text{OH}^-, \text{H}^+$

وحيث إن المحلول متعادل كهربائياً فمجموع الشحنات

الموجبة تساوي مجموع الشحنات السالبة، وبالإشارة لعدد جزيئات كل

أيون موجود بالمحلول بـ  $n$  يرافقه دليله المناسب ،

$$n_{M^+} + n_{H^+} = n_{A^-} + n_{OH^-} \quad \text{يكون :}$$

ويجب أن يساوي عدد جزيئات أيونات  $M^+$  إلى عدد جزيئات القاعدة

$$b + n_{H^+} = n_{A^-} + n_{OH^-} \quad \text{المضافة ، لذا :}$$

ويجب أن تكون أيونات  $A^-$  الموجودة بالمحلول قد أتت من الحامض

$$a = n_{HA} + n_{A^-} \quad \text{الموجود أصلاً ، لذا :}$$

حيث  $n_{HA}$  عدد جزيئات الحامض غير المتفكك الموجودة في الخليط .

ويعطي ثابت التحلل للحامض بما يلي :

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = a_{H^+} \cdot \frac{m_{A^-}}{m_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad \dots (3)$$

لنفرض الآن وزن المذيب في المحلول  $w$  كيلو جرام ، عندها :

$$n_{BA} = w_{HA} , n_{A^-} = w m_{A^-}$$

وبضرب بسط ومقام المعادلة (3) في  $w$  يعطي :

$$K_a = a_{H^+} \cdot \frac{w m_{A^-}}{w m_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} = a_{H^+} \cdot \frac{n_{A^-}}{n_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad \dots (4)$$

$$n_{A^-} = b + n_{H^+} - n_{OH^-} \quad \text{من المعادلة (1) :}$$

$$n_{HA} = a - n_{A^-} = a - b - (n_{H^+} - n_{OH^-}) \quad \text{ومن المعادلة (2) :}$$

بالتعويض بالمعادلة (4) :

$$K_a = a_{H^+} \cdot \frac{b + n_{H^+} - n_{OH^-}}{a - b - (n_{H^+} - n_{OH^-})} \cdot \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

$$a_{H^+} = K_a \cdot \frac{a - b - (n_{H^+} - n_{OH^-})}{a_{HA}} \cdot \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} \quad \dots (5) \quad \text{أو :}$$

$$n_{OH^-} = w m_{OH^-} \cdot n_{H^+} = w m_{H^+} \quad \text{وبتذكر أن}$$

المعادلة (5) كالتالي :

$$a_H^+ = K_a \cdot \frac{a - b - w (m_H^+ - m_{OH}^-)}{b + w (w_H^+ - m_{OH}^-)} \cdot \frac{\gamma_{BA}}{A^-} \quad \dots (6)$$

وحيث إن الحاصل الأيوني للماء يساوي  $10^{-14}$   $m_H^+ \cdot m_{OH}^- = 10^{-14}$  فإذا تراوحت قيمة  $m_H^+$  بين  $10^{-10}$  .  $10^{-14}$  يمكننا إهمال  $(m_H^+ - m_{OH}^-)$  لصغر قيمتها

$$a_H^+ = K_a \cdot \frac{a - b}{a} \cdot \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} \quad \text{وتختزل المعادلة (6) إلى :}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{a}{a - b} + \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}} \quad \text{أو ، أخذ القيمة اللوغاريتمية :}$$

وإذا كان المحلول مخففاً بشكل كاف يمكن عندها حذف معامل النشاطية :

$$pH = pK_a + \log \frac{a}{a - b}$$

وعند نقطة منتصف التعادل حيث  $b = a/2$  .

$$pH = pK_a \quad \dots (7)$$

ويمكن تحديد نقطة انتصاف التعادل من ميل الرسم pH مقابل حجم القاعدة المضافة بالملييلتر، وبشكل أكثر دقة من ميل الرسم  $\Delta pH / \Delta v$  مقابل  $v$  بالملييلتر .

كما يجب رسم كلا الشكلين . يشير الأول إلى مجال التعادل ويعطي قيمة الدالة الحامضية pH عند نقطة انتصاف التعادل . فإن الشكل التفاضلي الثاني يعطي نقطة التعادي بشكل قمة .

**الأدوات والكيمائيات :**

مقياس للدالة الحامضية pH meter قطب زجاجي ، قطب من كلوريد الزئبق ( قطب كالوميل ) ، سحاحة ، كأس ، 0.1N هيدروكسيد الصوديوم و M / 64 من حامض البنزويك .



## العملي :

تقرأ تعليمات مقياس الدالة الحامضية قبل البدء بالتجربة . ثم يعاير مقياس الدالة الحامضية باستعمال محلولين نوى دالة حامضية معلومة .

تشطف الأقطاب بالماء المقطر . ويضاف بالكأس 50 مليليترًا من محلول الحامض الضعيف . تغمس الأقطاب بالمحلول . يوضع المحلول القاعدي النظامي بالسحاحة . تضاف القاعدة من السحاحة إلى الحامض بكميات قليلة ، ويضبط حجم القاعدة من حين لآخر لتعطي نقاطًا ذات أبعاد مقبولة على منحنى المعايرة .

حيث المجالات الحرجة هي إتمام المعايرة وانتصافها . علمًا بأن خطأ بسيطًا بقياسات الدالة الحامضية يعطي خطأ الدالة كبيرًا بقيمة ثابت التحلل . كما يجب إبعاد فوهة السحاحة عن الكأس أثناء قياس الدالة الحامضية وذلك بعد كل إضافة قاعدة .

يخلط المحلول جيدًا بعد كل إضافة قاعدة ويترك لمدة حوالي دقيقة واحدة قبل قراءة قيمة الدالة الحامضية . تستمر المعايرة إلى أن تثبت قيمة الدالة الحامضية تقريبًا إزاء إضافة كميات أخرى عن القاعدة .

من البيانات المستحصلة ، يرسم كل من  $pH_m$  مقابل مليليتر من القاعدة المضافة و  $\Delta pH / \Delta v$  (b) مقابل m مليليتر من القاعدة المضافة . من الشكل البياني ( b ) تحدد عدد الملييلترات من القاعدة واللازمة للمعايرة . وتقرأ قيمة الدالة الحامضية عند نقطة انتصاف المعايرة من الشكل البياني ( a ) . وتعطي قيمة  $pK_a$  بواسطة المعادلة ( 3 ) .

## التجربة رقم ( ٣٥ )

تعيين ثابت التفكك لحامض ضعيف

وذلك بطريقة قياس التوصيل

النظرية :

حسب ما يسمى بقانون التخفيف لأوستوالد Ostwald dilution law لأجل

الكتروليت ثنائي ضعيف . مثلاً الحامض الضعيف HA . وهو كما يلي :

$$K_c = \frac{\alpha^2 \cdot c}{(1 - \alpha)}$$

حيث  $\alpha$  درجة التفكك ،  $c$  التركيز ، و  $K_c$  ثابت يسمى أحياناً بثابت التحلل

التقليدي . وحسب نظرية التحلل لأرهينوس ، تعطي درجة التفكك بنسبة التوصيل

المكافئ إلى التوصيل عند التخفيف اللانهائي .  $\alpha = \Lambda / \Lambda_0$

لذا يعطي التعويض عن  $\alpha$  بمعادلة ثابت التحلل .

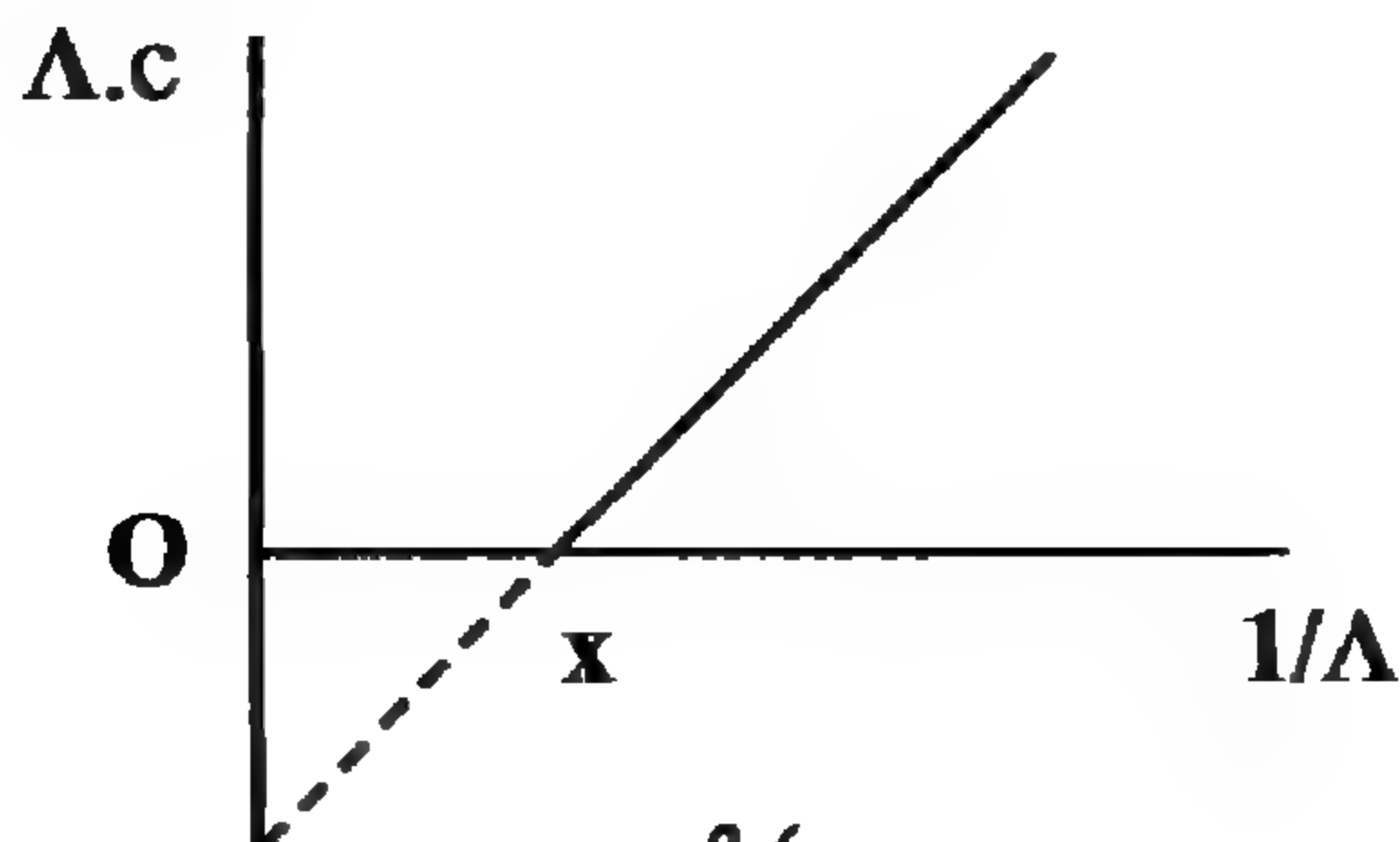
$$K_c = \frac{\Lambda^2 \cdot c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)} , \quad \frac{\Lambda}{\Lambda_0^2} K_c = \frac{(1 - \Lambda / \Lambda_0)}{\Lambda_0}$$

$$\Lambda \cdot c = K_c = \left( \frac{\Lambda_0^2}{\Lambda} - \Lambda_0 \right) \quad \dots (1)$$

ويعطي رسم  $\Lambda \cdot c$  مقابل  $1 / \Lambda$  خطاً مستقيماً كما هو مبين بالشكل التالي .

وعند  $1 / 0$  فإن  $OX = 1 / \Lambda_0$  أي  $OX = 1 / (OX)$  وعند  $1 / \Lambda = 0$  فإن :

$OY = - K_c \cdot \Lambda_0$  لذا .



$$(OX)(OY) = -K_c Y$$

... ( 2 )

حيث  $K$  ثابت التفكك التقليدي .

### الأدوات والكيمائيات :

قنطرة دوران للموصلية Doran Conductance bridge خلية للموصلية مناسبة لإلكترونيات ضعيف، ماصة بسعة 25 مليليترًا ، قارورة مدرج بسعة 50 مليليترًا ماء توصيل ( Conductivity Water ) 0.01 من محلول كلوريد البوتاسيوم الجرامي الليتري  $0.4 \times 10^{-3} M$  من 6 : 4 : 2 ثلاثي ميثيل حامض البنزويك .

### العملي :

تشطف خلية التوصيل ثلاث مرات بمحلول كلوريد البوتاسيوم . يحدد ثابت الخلية . تفرغ الخلية . تشطف بماء التوصيل ثم تشطف ثلاث مرات بالمحلول الحامضي . يوضع بخلية التوصيل كمية مقاسة من المحلول الحامضي ، وذلك بشكل كاف يغمس الأقطاب بما لا يقل عن 1 سم عن سطح المحلول .

وتحضر محاليل 6 : 4 : 2 من ثلاثي ميثيل حامض البنزويك :

$$(0.2 \times 10^{-3} M . 0.25 \times 10^{-3} M . 0.3 \times 10^{-3} M . 0.35 \times 10^{-3} M)$$

وذلك بالتخفيف بواسطة ماء التوصيل مع تحديد الموصلية عند كل تخفيف . يحضر الشكل البياني  $A_c$  مقابل  $1/A$  ( انظر الشكل السابق ) وتحسب قيمة ثابت التفكك التقليدية  $K_c$  بواسطة المعادلة ( 2 ) .

## التجربة رقم ( ٣٦ )

### تعيين ثابت التميؤ بطريقة قياس الموصلية

النظرية :

عند إذابة ملح ناتج عن حامض قوي وقاعدة ضعيفة مثل كلوريد الأنيلين في الماء سيحدث تميؤ، عندها تتداخل أيونات الملح الموجبة ( كاتيون ) في المذيب لتكون القاعدة المقترنة بالملح والحامض المقترن بالمذيب هي :



فإذا تميأ جزء من الملح مقداره  $\alpha$  يعطي عندها ثابت

التميؤ hydrolysis Constant .

$$K_b = \frac{\alpha_2}{(1-\alpha)v} \quad \dots (1)$$

حيث  $v$  الحجم مقداراً باللترات والحاوي على جزيء واحد من الملح .

أما موصلية المحلول الملحي الذي يتم به التميؤ فهي متكونة جزئياً من موصلية أيونات الملح وجزئياً من موصلية الأيونات الناتجة عن التميؤ فإذا كانت  $\alpha$  درجة التميؤ و  $\Lambda_v$  الموصلية المكافئة للمحلول عند التخفيف  $v$  عندها :

$$\Lambda = (1-\alpha) \Lambda_v + \alpha \Lambda' \quad \dots (2)$$

حيث  $\Lambda_v$  الموصلية المكافئة لمحلول ملح غير متميؤ عند التخفيف  $v$  و  $\Lambda_v'$  الموصلية المكافئة لحامض الهيدروكلوريك عند التخفيف .

يمثل الحد الأول بالجانب الأيمن للمعادلة ( 2 ) موصلية الأيونات غير المتميأة والحد الثاني موصلية حامض الهيدروكلوريك الناتج بالتميؤ . يمكن إهمال موصلية الأنيلين الحر بترتيب المعادلة ( 2 ) .



$$\alpha = \frac{\Lambda_v' - \Lambda_v}{\Lambda_v' - \Lambda_v} \quad \dots (3)$$

**الأدوات والكيمائيات :**

قنطرة كامبرج للموصلية ( Cambridge Conductivity bridge ) خلية  
موصلية ، أنيلين وكلوريد الأنيلين .

**العملي :**

يحضر N / 32 من محلول كلوريد الأنيلين في الماء . يوضع 20 ملييلترًا  
من هذا المحلول في خلية الموصلية وتحدد موصليته عند درجة الحرارة 25°م .  
ويخفف المحلول إلى N / 64 و N / 128 وتحدد الموصلية عند كل تخفيف .

ويحضر N / 32 من محلول كلوريد الأنيلين في N / 32 من الأنيلين وتحدد  
موصليته عند درجة الحرارة 25°م . ثم يخفف هذا المحلول بمحلول N / 32 من  
الأنيلين ليصبح لدينا N / 64 و N / 128 من محاليل كلوريد الأنيلين . ثم تحدد  
موصلية هذه المحاليل . يحدد ثابت خلية الموصلية المستخدمة في هذه التجربة .

وبإعطاء البيانات التالية واستخدام النتائج المستحصلة بحساب : ( a ) درجة  
التميو عند كل تركيز ، ( b ) ثابت التميؤ لكلوريد الأنيلين ، ( c ) ثابت التحلل  
للأنيلين  $\Lambda_v$  لحامض الهيدروكلوريك عند درجة الحرارة 25°م .

N / 32  $393 \Omega^{-1} \text{ Cm}^{-2} \text{ eqt.}^{-1}$

N / 64  $399 \Omega^{-1} \text{ Cm}^{-2} \text{ eqt.}^{-1}$

N / 128  $401 \Omega^{-1} \text{ Cm}^{-2} \text{ eqt.}^{-1}$

$K_w$  للماء عند درجة الحرارة 25°م =  $1.01 \times 10^{-14}$  (  $2 \text{ جم أيوني} \text{ } ^2 \text{ ليتر} \text{ } ^2$  ) .

## التجربة رقم ( ٣٧ )

### تعيين جهد القطب القياسي للزنك والنحاس

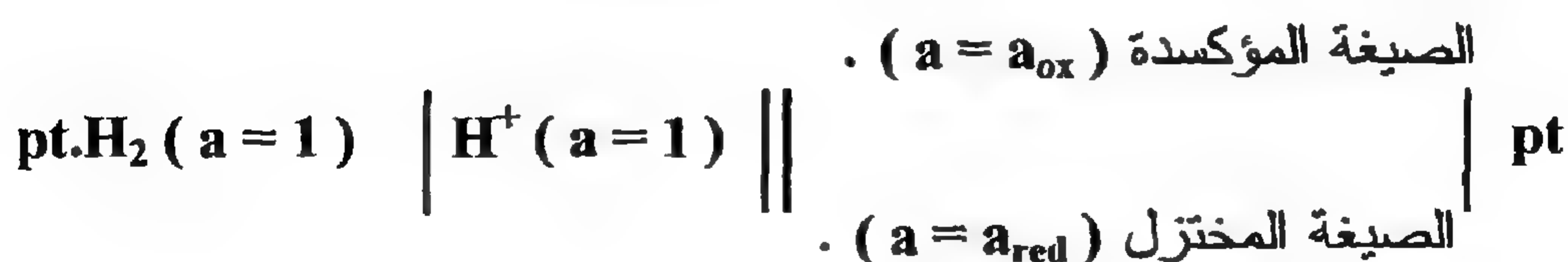
النظرية :

تتألف الخلية الجلفانية من قطبين متصلين على التوالي . ونظرياً يمكن أي تفاعل متضمن على انتقال بالإلكترونات أي يكون قطباً أي ، نظام مختزل - مؤكسد ولتحقيق ذلك عملياً يستلزم كون القطب عكسي reversible من الناحية الترموديناميكية .

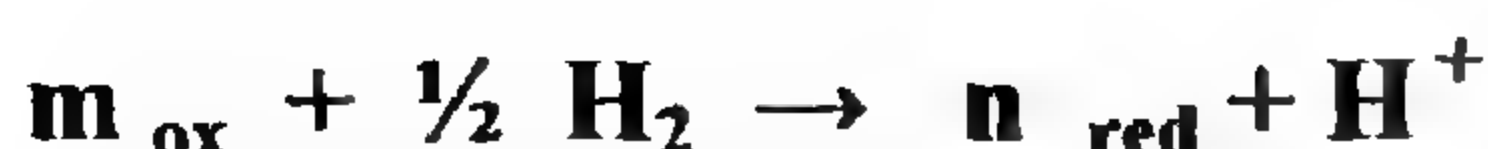
ولا يمكن قياس قطب منفرد تجريبياً . ولكن عند تشكيل خلية متكاملة من قطبين يمكن عندها قياس الجهد - أحدهما بالنسبة للآخر - وإمكانية مقارنة جهود الأقطاب ثم تثبيت جهد مقداره صفر بشكل كافي .

وتم التوصل إلى أن جهد قطب الهيدروجين العياري أي أيونات الهيدروجين وغاز الهيدروجين وكلاهما عند النشاطية المساوية للواحد - يساوي صفراً عند كل الدرجات الحرارية ويعبر عنها . جهد بقية الأقطاب بالنسبة إلى جهد قطب الهيدروجين القياسي .

وليكن لدينا نظام مختزل - مؤكسد بشكل عكسي مربوط بقطب هيدروجين عياري لتكوين خلية كاملة . فنجد أن كلا من الصيغتين هما :



ليكن تفاعل الخلية :



ويمكن الحصول على زيادة الطاقة الحرة المرافقة لهذا التفاعل بتفاعل فانت

هوف عند ثبوت درجة الحرارة كما بالمعادلة التالية :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{\text{red}}^n \times a_{\text{H}}^+}{a_{\text{OS}}^m \times a_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad \dots (1)$$

ويشير الدليل العلوي 0 إلى الحالة القياسية .

وحيث إن الهيدروجين بحالته العيارية، لذا تختزل المعادلة ( 1 ) إلى :

$$\Delta G = \Delta G + RT \ln \frac{a_{\text{red}}^n}{a_{\text{OS}}^m} \quad \dots (2)$$

فإذا كان تفاعل خلية كما ذكر سابقاً فالقطب الذي تحدث عنده الأكسدة والاختزال ( redo electrode ) هو قطب الخلية الموجب وتعطي عندها القوة الدافعة الكهربائية ( e.m.f ) للخلية  $E_{\text{cell}}$  كالتالي :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{redox}} - E_{\text{H}_2}^0$$

ولكن  $E_{\text{H}_2} = 0$  لذا

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{redox}}$$

حيث  $E_{\text{redox}}$  جهد نظام الأكسدة والاختزال .

$$\Delta G = zEE_{\text{cell}} \quad \text{والآن :}$$

$$\Delta G = -zEE_{\text{cell}} \quad \text{و}$$

$$\Delta G = -zEE_{\text{redox}} \quad \text{لذا}$$

ويعطي التعويض في المعادلة (2)

$$E_{\text{redox}} = E_{\text{redox}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{ox}}^m}{a_{\text{red}}^n} \quad \dots (3)$$

والمعادلة ( 3 ) عامة تربط جهد القطب إلى نشاطي العناصر المؤكسدة والمختزلة التي يتكون منها القطب .

ولتحاكي الصعوبات العملية المرافقة لقطب الهيدروجين، فغالباً عندما يتم استعمال قطب معين لابد من معرفة جهده بدقة على مقياس الهيدروجين .

وسيتّم استخدام نصف خلية من قطب كلوريد الزئبقور المشبع ( كالوميل الكترود ) كقطب أساس، ويتكون هذا القطب من زئبق متماس مع محلول مشبع بالنسبة لكلوريد البوتاسيوم وكلوريد الزئبقور .

وإذا ربط قطب الزنك مع قطب من الكالوميل لتكوين خلية كاملة، يمكن عندها قياس القوة الدافعة الكهربائية  $e. m. f$  لهذه الخلية ومعرفة قطب جهد الكالوميل وإمكانية حساب القوة الدافعة الكهربائية  $e. m. f$  لقطب الزنك . أما التفاعلات الحادثة عند قطب الزنك فهي :



ويعطي تطبيق المعادلة ( 3 ) على هذا التفاعل .

$$E_{\text{ZN}} = E_{\text{Zn}} + \frac{RT}{2F} \ln m_{\text{Zn}}^{+2} \gamma \pm \quad \dots (4)$$

حيث  $\gamma \pm$  المعدل الوسطي لمعامل فعالية محلول كبريتات الزنك و  $m_{\text{Zn}}^{+2}$  التركيز الجزيئي الجرامي لأيونات الزنك . بمعرفة جهد قطب الزنك ونشاطية أيونات الزنك في المحلول يمكن عندها حساب جهد قطب الزنك العياري .

يمكن إعادة التجربة مع قطب نحاسي عندها يكون تفاعل القطب كالتالي :



وتأخذ المعادلة ( 3 ) الصيغة الحالية :

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}} + \frac{RT}{2F} \ln m_{\text{Cu}}^{+2} \gamma \pm$$

### الأدوات والكميائيات :

مقياس لفرق الجهد ، خلية كهربائية عيارية ، جلفانوميتر ، بطارية ، ثرموستات ، قطب كالوميل مشبع ، قطب نحاسي ، قطب من الزنك و محاليل 0.1M وكذلك 0.01M من كبريتات النحاس والزنك .



## العملي :

يوضع قطبا الكالوميل والزنك بكأس تحتوي على 0.1M من محلول كبريتات الزنك . توضع الخلية بالثرموستات عند درجة الحرارة 25°م وتترك لتصل إلى الاتزان الحراري ثم تربط بمقياس فرق الجهد . وتقاس القوة الدافعة الكهربائية e. m. f للخلية ويعاد هذا القياس بعد فترة من الزمن للتأكد من وصول النظام إلى حالة الاتزان .

تعاد الطريقة باستخدام 0.01M ، من محلول كبريتات الزنك . واستخدام 0.1M من محلول كبريتات النحاس أولاً ثم 0.01M من محلول كبريتات النحاس ثانياً .

ويجب تنظيف قطبي النحاس والزنك جيداً بحامض ، وغسلهما بالماء ثم تجفيفهما قبل كل تجربة . وعند استخدام خلايا الزنك - الكالوميل ، يمكننا استنتاج

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cal}} - E_{\text{Zn}} \quad \text{جهد قطب الزنك من العلاقة :}$$

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{cal}} \quad \text{ولخلايا النحاس - الكالوميل ،}$$

حيث يعطي  $E_{\text{cal}}$  من العلاقة التجريبية التالية :

$$E_{\text{cell}} = 0.244 - 0.0007 (t - 25.)$$

حيث  $t$  درجة الحرارة بالوحدات المئوية ( السنتجراد ) .

باستخدام معاملات النشاطية الأيونية الوسطية المعطاة فيما يلي ، تحسب

جهود الأقطاب العيارية للزنك والنحاس باستخدام المعادلتين ( 4 ) و ( 5 ) .

وفي هذا الجدول نجد معاملات الفعالية الوسطية (  $\gamma \pm$  ) عند درجة الحرارة

25°م لمحلولي كبريتات النحاس والزنك كما يلي :

التركيز	0.1M	0.01 M
كبريتات النحاس	0.158	0.404
كبريتات الزنك	0.161	0.400

## التجربة رقم ( ٣٨ )

### تعيين خلايا التركيز

النظرية :

عند ربط قطبين لهما الطبيعة الكيميائية نفسها لتكوين خلية فسوف ينتج عن ذلك قوة دافعة كهربائية  $e. m. f$  عند وجود اختلاف بنشاطية القطبين . تسمى مثل هذه الخلية بخلية التركيز ، إذ يمكن الحصول على فرق النشاطية عند تماس أقطاب متماثلة بمحاليل مختلفة بنشاطها الأيوني .

وكأي خلية كهروكيميائية . فإن القوة الدافعة الكهربائية  $e. m. f$  لخلية التركيز هي حصلة الفرق بين جهود أقطابها منفردة . ويمكن التحقق من ذلك بقياس جهدي قطبين مقابل قطب أساس ومن ثم قياس القوة الدافعية الكهربائية  $e. m. f$  عند ربط القطبين لتكوين خلية التركيز .

ويمكن ربط القطبين بشكل مناسب بواسطة قنطرة ملحية تتكون في الغالب من أنبوبة زجاجية حاوية على محلول مركز من إلكتروليت أحادي التكافؤ تكون فيه أرقام النقل مساوية بين الأيونات الموجبة والأيونات السالبة . وتعرف الخلية بأكملها بهذه الحالة بخلية التركيز بدون تحول . وبهذه التجربة سيتم دراسة مثل هذه الخلية وهي كما يلي :

salt



وقطب الاتزان في الخلية النصفية



من المعادلة  $E_{\text{redox}} = E_{\text{redox}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^{\text{m}}_{\text{oxd.}}}{a^{\text{n}}_{\text{red}}}$  يعطي جهد  $E^I_{\text{Ag}}$  للقطب .



بما يلي :

$$E_{Ag}^1 = E_{Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag}^+ (0.1) \quad \dots (1)$$

وجهد  $E_{Ag}^2$  للقطب  $Ag AgNO_3 (0.01 M)$  .

$$E_{Ag}^1 = E_{Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag}^+ (0.01)$$

وتعطي القوة الدافعة الكهربية  $E$  لخلية التركيز بما يلي :

$$E = E_{Ag}^1 - E_{Ag}^2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag}^+ (0.1)}{a_{Ag}^+ (0.01)} \quad \dots (3)$$

### الأدوات والكيماويات :

مقياس لفرق الجهد ، خلية كهربائية عيارية ، جلفانوميتر ، بطارية ، قطب كالوميل مشبع ، قنطرة ملحية ، أقطاب من الفضة ، محلول  $0.1 M$  من نترات الفضة ، محلول  $0.01N$  نترات الفضة - ومحلول مشبع من نترات الأمونيوم .

### العملي :

تحفز أقطاب الفضة بغمسها بحامض النتريك المركز الذي يحتوي على قليل من نترات الصوديوم حتى يلاحظ ظهور بعض الغازات ، بعدها تزال الأقطاب وتغسل جيداً بالماء المقطر .

ثم يغمس قطب بحوالي 25 ميليلترًا من  $0.1M$  محلول نترات الفضة . ويوضع قطب الكالوميل بكأس حاوية على محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم أو محلول مشبع من نترات الأمونيوم .

يربط محلول القطبين بالقنطرة الملحية الحاوية على محلول مشبع من نترات الأمونيوم حيث توضع القنطرة الملحية لمنع ترسب كلوريد الفضة

بقطب الكالوميل وبعدها تقاس القوة الدافعة الكهربية للخلية بمقياس فرق الجهد . ثم تعاد الطريقة نفسها باستعمال محلول  $0.01\text{ M}$  من نترات الفضة عوضاً عن محلول  $0.1\text{M}$  من نترات الفضة .

ويربط بعدها نصفاً الخلية مع بعض بواسطة قنطرة ملح نترات الأمونيوم وتقاس القوة الدافعة الكهربية للخلية بأكملها . وباستخدام البيانات المعطاة أدناه يحسب جهد القطب العياري للفضة  $E_{\text{Ag}}$  بتطبيق المعادلتين ( 1 ) و ( 2 ) .

تقارن القوة الدافعة الكهربية  $e. m. f$  لخلية التركيز بالفرق بين جهدي قطبي الفضة  $E^1_{\text{Ag}}$  و  $E^2_{\text{Ag}}$  . كما قيست مع قطب الكالوميل الأساس . تقارن القيمة المقاسة للقوة الدافعة الكهربية  $e. m. f$  لخلية التركيز بالقيمة النظرية كما تم حسابها من المعادلة ( 3 ) .

$$E_{\text{cell}} = 0.244 - 0.0007 ( t - 25 )$$

حيث  $t$  درجة الحرارة بالوحدات المئوية ( سنتيغراد ) .

$$a_{\text{Ag}^+} ( 0.1 ) = 0.0733$$

عند درجة الحرارة  $25^\circ\text{C}$  .

$$a_{\text{Ag}^+} ( 0.01 ) = 0.00892$$



## التجربة رقم ( ٣٩ )

تعيين قابلية الذوبانية من قياسات القوة الدافعية الكهربائية النظرية :

يمكن تعيين قابلية ذوبان إلكتروليت من قياسات القوة الدافعة الكهربائية ومن فكرة الخلية التي يعتمد جهد أحد قطبيها على نشاطية أحد أيونات الإلكتروليت المدروس . ويمكن استخدام الخلية التالية، لتحديد قابلية ذوبان كلوريد الفضة مثلاً ، مشبع .



حيث يعتمد قطب الفضة (كلوريد الفضة) على نشاطية أيونات الفضة  $a_{\text{Ag}^+}$  في المحلول والتي تعتمد بدورها على نشاطية أيونات الكلوريد  $a_{\text{Cl}^-}$  ، حسب مبادئ قابلية الذوبان .

بأخذ نشاطية أيونات الفضة عند قطب الفضة - نترات الفضة  $a_{\text{Ag}^+} (0.01)$  عندها تعطي القوة الدافعة الكهربائية للخلية E بما يلي :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+} (0.01)}{a_{\text{Ag}^+}} \quad \dots (1)$$

يعرف ناتج ذوبانية كلوريد الفضة  $K_{sp}$  كالتالي :

$$K_{sp} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad \dots (2)$$

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{sp}}{a_{\text{Cl}^-}} \quad \text{لهذا}$$

وبتعويض قيمة  $a_{\text{Ag}^+}$  بالمعادلة ( 1 ) يعطي :

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} (0.01) - \frac{RT}{F} \ln K_{sp} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

وبالتحويل إلى اللوغاريتم العشري والترتيب :

$$\log K_{sp} = \log a_{Ag^+} (0.01) \log a_{Cl^-} - \frac{E_F}{2.303 RT} \quad \dots (3)$$

وعلى ذلك يمكن حساب ناتج الذوبان من القوة الدافعة الكهربية للخلية وذلك بمعلومية قيمة ( 0.01 )  $a_{Ag^+}$  و  $a_{Cl^-}$  ودائماً نفرض أن نشاطية أيونات الكلوريد ترتفع فقط بالنسبة لكلوريد البوتاسيوم وتهمل بالنسبة لمساهمتها في كلوريد الفضة . وإذا أنيب كلوريد الفضة بماء نقي :  $a_{Ag^+} = a_{Cl^-}$  وهذا من المعادلة ( 2 )

$$a_{Ag^+} = a_{Cl^-} = \sqrt{(K_{sp})}$$

لمحلول مخفف من ملح قليل الذوبان بحيث يمكن افتراض قيمة معدل كعامل النشاطية الأيونية مساوية للواحد، لذا يعطي ذوبان الملح فيه بالجذر التربيعي لناتج الذوبان  $K_{sp}$  .

### الأدوات والكمائيات :

مقياس لفرق الجهد دقيق ، خلية قياسية ، جلفانوميتر ، بطارية ، قنطرة ملحية ، أقطاب من الفضة محلول 0.01 M من نترات الفضة ، محلول 0.01 M من كلوريد البوتاسيوم ومحلول مشبع من نترات الأمونيوم .

### العملي :

تحفز تجربة الفضة كما في تجربة خلايا التركيز . فيوضع أحد الأقطاب بحوالي 25 ميليليتراً من محلول 0.01 M كلوريد البوتاسيوم ثم تضاف إليه قطرتان من محلول 0.1M نترات الفضة للحصول على راسب من كلوريد الفضة .

يوضع قطب فضي آخر بحوالي 25 ميليليتراً من محلول 0.1 M نترات الفضة . يوصل محلولي القطبين بقنطرة ملح نترات الأمونيوم

ثم تقاس - القوة الدافعة الكهربائية e. m. f للخلية بأكملها بواسطة مقياس فرق الجهد الدقيق .

ومن خلال البيانات التالية يمكن حساب ناتج ذوبان كلوريد الفضة بتطبيق المعادلة ( 3 ) ومن النتائج يمكن حساب ذوبان كلوريد الفضة بالماء النقي عند درجة الحرارة 25°م .

$$a_{\text{Ag}^+} ( 0.01 ) = 0.00892$$

$$a_{\text{Cl}^-} = 0.00902$$

## التجربة رقم ( ٤٠ )

### تعيين قطب الهيدروكينين المرجع

النظرية :

توجد عدة أقطاب مرجعية بالإضافة إلى قطبي الهيدروجين والكالوميل وهو كلوريد الزئبقور . وأكثر هذه الأقطاب سهولة من حيث الإعداد وكذلك المناسبة هو قطب الهيدروكينين ويتكون من بلاتين مغموس بمحلول منظم يحتوي على قليل من الهيدروكينين من خلط عدد متساو من جزيئات الكينون المائية والكينون وتوزان القطب هو :



ويعطي جهده بالمعادلة التالية :

$$\begin{aligned} E_{QH_2} &= E_{QH_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q \cdot a_{H^+}}{a_{QH_2}} \\ &= E_{QH_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q}{a_{QH_2}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \end{aligned}$$

أو :

$$E_{QH_2} = \text{ثابت} + \frac{2.303 RT}{F} \log a_{H^+} \quad \dots (1)$$

وبفرض الحد  $\log a_Q / a_{QH_2}$  ثابت . كما أن الحد الثابت بالمعادلة ( 1 ) معين لهذا القطب .

بهذه التجربة يربط قطب الكالوميل على التوالي بقطب الهيدروكينين المحتوي على محلول منظم قيمة دالته الحامضية الأسية 4 . ثم تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية الناتجة :

$$E_{\text{cell}} = E_{QH_2} - E_{\text{cal}}$$



لذا من المعادلة ( 1 )

$$pH = \frac{\text{ثابت} - E_{cat} - E_{cat}}{2.303 RT / F}$$

بمعرفه قيمة  $E_{cat}$  ، ثابت قطب الهيدروكينين وقيمة  $RT / F$  عند درجة حرارة التجربة، يمكن عندها حساب قيمة الدالة الحامضية  $pH$  للمحلول المنظم .

ويمكن إعادة هذه التجربة باستعمال محاليل منظمة ذات دوال حامضية تتراوح قيمها الأسية بين 1 إلى 8 ، وعند قيم أعلى للدالة الحامضية يحصل تأين بالهيدروكينون .

### الأدوات والكيمائيات :

مقياس دقيق لفرق الجهد . خلية قياسية ، بطارية ، قطب هيدروكينون ، قطب كالوميل ومحاليل منظمة تتراوح قيمة دوالها الحامضية من 2 إلى 8 .

### العملي :

تضاف كمية قليلة من هيدروكينين إلى 50 مليليتراً من محلول منظم وذلك بكأس صغيرة . تغمس قطعة من البلاتين بالمحلول المنظم ثم تكمل الخلية بربطها مع قطب الكالوميل تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية .

ثم تحسب قيمة الدالة الحامضية للمحلول المنظم، باستخدام المعادلة ( 2)<sup>1</sup> ) وتستحصل قيمة  $E_{cat}$  عند درجة حرارة - التجربة . تعاد هذه التجربة باستخدام محاليل منظمة تتراوح قيم دوالها الحامضية من 1 إلى 8 .

١- عند درجة 18°م .

$$A - \frac{2.303 RT}{F} = 0.0577 \text{ فولت} .$$

ب- تثبت قطب الهيدروكينين = 0.6942 فولت . قيم هذه العوامل في درجات حرارة مختلفة يمكن الحصول عليها .

## التجربة رقم ( ٤١ )

### تعيين منحنى الدالة الحامضية pH للمعايرة

النظرية :

يتكون أحد أشكال الأقطاب الزجاجية من أنبوبة زجاجية يوجد بنهايتها بصلة من الزجاج حاوية على تماس بلاتيني مغموس بمحلول منظم . ويعتمد جهده ( $E_G$ ) عند غمره بمحلول اختبار على قيمة الدالة الحامضية لذلك المحلول ويعطي بالمعادلة الآتية :

$$E_G = \text{ثابت} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}$$

حيث  $a_{H^+}$  فعالية أيونات الهيدروجين بمحلول الاختبار . وليست ذات أهمية معرفة الجهد الدقيق لهذا القطب إذ يتضمن جهداً متبايناً ويحتمل نتيجة وجود إجهادات عند السطح البيني للمحلول والزجاج ، عبر الغشاء الزجاجي حتى لو تساوت قيم نشاطية المحلولين المتواجدين على جانبي الغشاء .

وعملياً يمكن تسجيل قيم الدالة الحامضية pH أثناء إجراء المعايرة. كما يمكن استخدام قيم الدالة الحامضية هذه ككاشف عند معايرة الحامض والقاعدة إذ يوجد تغير نسبي كبير بقيمة الدالة الحامضية عند نقطة التعادل .

بهذه التجربة يربط القطب الزجاجي على التوالي مع قطب الكالوميل المشبع كالتالي محلول ذو قيمة pH ثابتة . غشاء زجاجي محلول ذو قيمة pH مجهولة قطب كالوميل .

يسجل التغير بقيمة الدالة الحامضية pH أثناء معايرة هيدروكسيد الصوديوم مع حامض الهيدروكلوريك . ولا يمكن استعمال نموذج قطرة Poggendorf لأن مقاومة القطب الزجاجي عالية جداً . أي تصل للأسس

$10^7 - 10^8 \Omega$  لذا تقاس الدالة الحامضية pH باستعمال فولتميتر صمامي ( valve voltmeter ) ( pH meter ) .

### الأدوات والكيمائيات :

مقياس الدالة الحامضية ( pH meter ) قطب زجاجي، قطب كالوميل محلول 0.1M حامض الهيدروكلوريك، محلول من هيدروكسيد الصوديوم بمولارية أسمية مقدارها 0.1M .

### العملي :

تغسل الأقطاب بالماء المقطر وتجفف بورق الترشيح ثم تغمس عدة مرات بمحلول هيدروكسيد الصوديوم . تغمس الأقطاب في 25 ميليليتراً من محلول هيدروكسيد الصوديوم وذلك بكأس . يعاير المحلول بحامض الهيدروكلوريك وتسجل قيمة الدالة الحامضية pH بعد كل إضافة من الحامض .

ترتب السحاحة بحيث يمكن إبعاد فتحتها السفلية عن الكأس بعد كل إضافة وذلك للتأكد من عدم سقوط أي قطرة في الخليط كما ستتاح الفرصة لمزج الخليط جيداً قبل حرارة قيمة الدالة الحامضية .

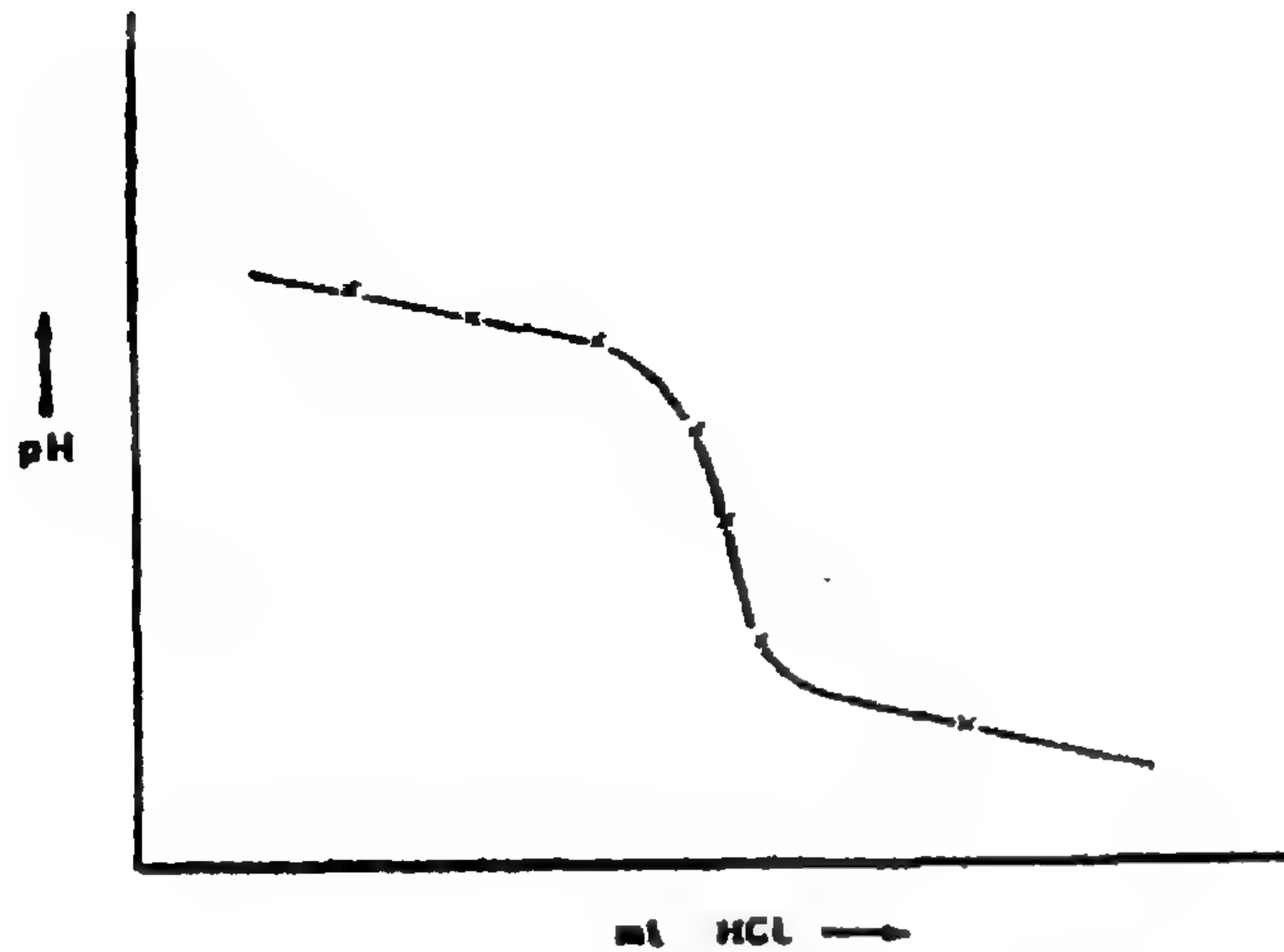
تجرى تجربة معايرة مبدئية لتحديد المجال الذي تتغير فيه قيمة الدالة الحامضية بسرعة . وتتؤخذ قراءات كثيرة في هذا المجال بالتجارب اللاحقة . عند إنهاء التجربة تغسل الأقطاب وتغمس بالماء المقطر .

ترسم بعدها الأشكال البيانية التالية :

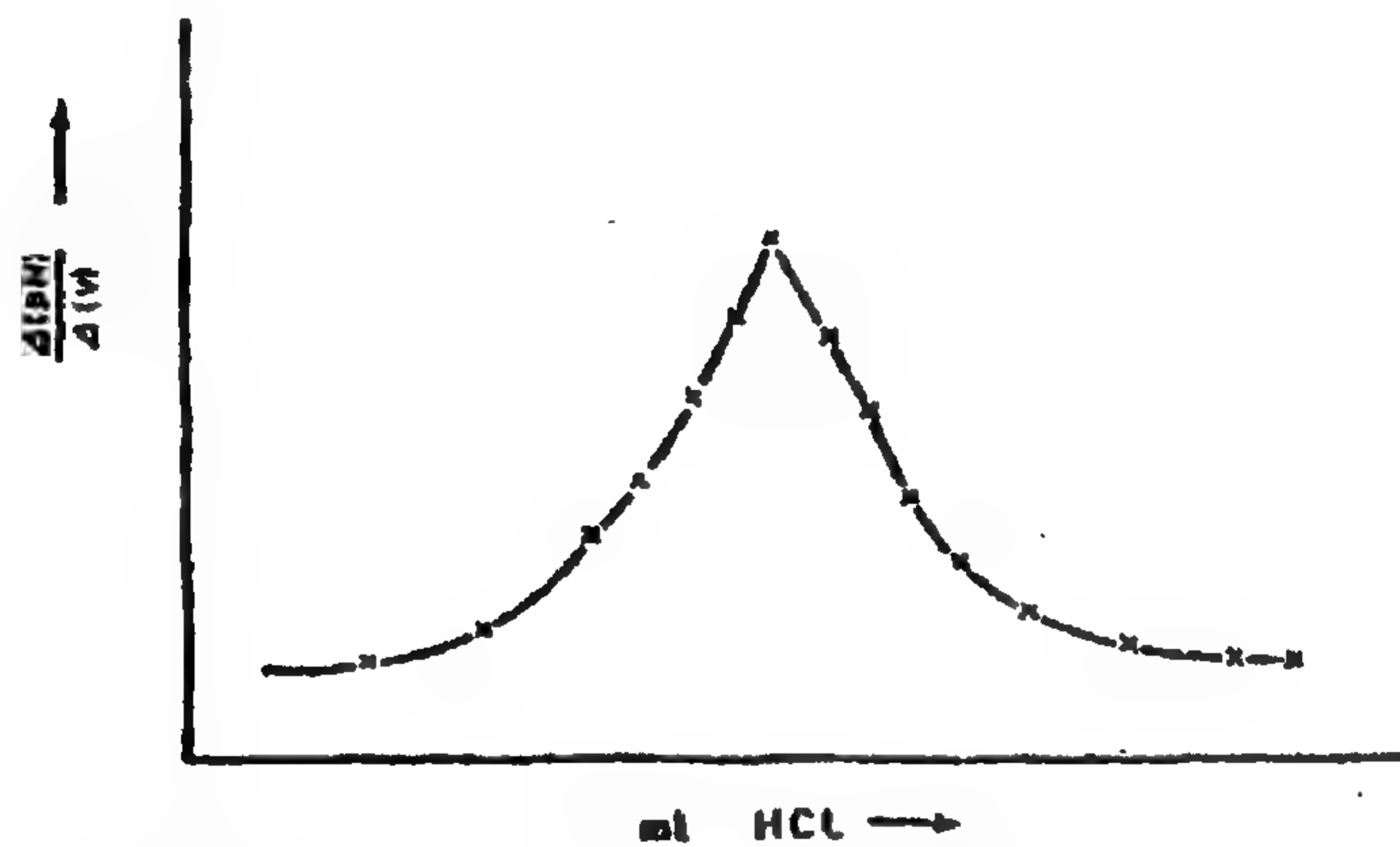
( a ) pH مقابل حجم حامض الهيدروكلوريك المضاف ( الشكل 1 ) .

( b )  $\Delta ( pH ) / \Delta ( v )$  مقابل حجم حامض الهيدروكلوريك المضاف ( الشكل 2 ) .

تستحصل نقطة تعادل المعايرة من قيمة الشكل البياني كما هو موضح بالشكل 2 . تحسب مولارية محلول هيدروكسيد الصوديوم .



شكل ( ١ ) تغير الدالة الحامضية مع حجم حامض الهيدروكلوريك المضاف



شكل ( ٢ ) تغير الدالة الحامضية التفاضلية مع حجم حامض الهيدروكلوريك المضاف

ويمكن الرجوع إلى جدول الكواشف، ومن المصدر يمكن معرفة مجال أدائها واتخاذ القرار بأفضلية الكواشف لاستعمالها لهذه المعايرة .



## التجربة رقم ( ٤٢ )

### تعيين فرق الجهد وتحديد نقطة تعادل الكاشف

النظرية :

تهدف هذه التجربة إلى ربط للقياسات الكهربائية بنقطة تعادل الكاشف ، الفرق بين نقاط التكافؤ ونقاط للتعاادل والتحري عن الكواشف غير المطابقة زمنياً ثم اختيار الكاشف المناسب .

ولنفرض أن المعايرة بين حامض الفسفوريك مع هيدروكسيد الصوديوم حيث إن حامض الفسفوريك حامض ثلاثي القاعدة له ثلاثة تأينات متلاحقة :



بهذه التجربة تجري معايرات ثلاث لحامض الفسفوريك مع هيدروكسيد الصوديوم باستخدام ثلاثة كواشف مختلفة . وتؤدي معايرة رابعة عند تسجيل قيم الدالة الحامضية بواسطة مقياس الدالة الحامضية وقطب زجاجي مناسب مع قطب الكالوميل .

الأدوات والكيماويات :

مقياس للدالة الحامضية ( pH meter ) قطب زجاجي ، قطب كالوميل ، بطارية ، محلول 0.2M حامض الفسفوريك ، محلول 0.5M هيدروكسيد الصوديوم ، وكواشف من أحمر الميثيل ، فينول فتالين وثيمول الفثالين .

العملي :

توضع عشرة ميليلترات من حامض الفسفوريك وخمسون ميليلترات ماء

مقطر في قارورة مخروطية بسعة 250 ميليليتراً وتعابير بهيدروكسيد الصوديوم إلى نقطة تعادل أحمر الميثيل . تعياد المعايرة باستخدام الفينول فتالين وثيمول فتالين .

توضع 10 ميليليترات من حامض الفسفوريك مرة ثانية بكأس ذي سعة 250 ميليليتراً وتضاف كمية من الماء المقطر كافية لغمر القطب الزجاجي وقطب الكالوميل . تربط الأقطاب بمقياس الدالة الحامضية .

تؤدي تجربة بدائية لتحديد المجال الذي تتغير فيه قيمة الدالة الحامضية بسرعة . ويتم أخذ قراءات أكثر بالمعايير اللاحقة . كما يجب مزج الخليط جيداً بعد كل إضافة قاعدة ثم يتم قياس الدالة الحامضية . بعد إتمام المعايرة تغمس الأقطاب بالماء المقطر .

تدون النتائج بشكل جدول ويرسم شكلين بيانيين :

( a ) pH مقابل  $v$  ميليلتر من هيدروكسيد الصوديوم .

( b )  $\Delta ( pH ) / \Delta v$  مقابل  $v$  ميليلتر من هيدروكسيد الصوديوم .

تربط نقاط الانعطاف في الشكل الأول بالقمم الحادة على الشكل الثاني . ثم يحدد حجم هيدروكسيد الصوديوم وتلاحظ قيمتا الدالة الحامضية عند نقطتي التكافؤ .

يرجع إلى جدول الكواشف من المصدر وحسب مجالات أدائها تحدد أفضلية الكواشف لمعايرة حامض الفسفوريك إلى نقطتي التكافؤ الأولى والثانية .

تتم المقارنة بين نقاط التعادل المستحصلة باستخدام الكواشف بالقياسات الفوننتية كما تحدد عدم ملائمة أي من الكواشف . يجب تعليل السبب في الحصول على نقطتي تكافؤ فقط في معايرة هذا الحامض ثلاثي القاعدة .

إن ثوابت تفكك حامض الفسفوريك هي على التوالي :

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.54 \times 10^{-3}$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.23 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 4.79 \times 10^{-13}$$

## التجربة رقم ( ٤٣ )

### تعيين معادلة نرنست بواسطة المعايرة بقياس فرق الجهد النظرية :

عند استخدام خلية مناسبة، يمكن إجراء معايرة الأكسدة والاختزال بواسطة قياس فرق الجهد، وذلك بتسجيل القوة الدافعة الكهربائية e. m. f للخلية مع حجم المادة الكيميائية المضافة.

حيث سنحصل على تغير حاد وسريع بقيمة القوة الدافعة الكهربائية عند نقطة التكافؤ . وبهذه التجربة يؤكسد الحديدوز إلى الحديدك بإضافة محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم . وتحدد نقطة تعادل المعايرة - بمحلولين مختلفين بتركيزهما الحامضي .

ينشأ جهد كهربائي عند غمس قطب من البلاتين بنظام يحتوي على أكسدة واختزال ومثال ذلك الحديدوز - الحديدك. وبحالة نظام الحديدوز - الحديدك يكون تفاعل القطب كالتالي :



ويعطي جهده بالمعادلة التالية :

$$E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad \dots (1)$$

تتألف الخلية من قطب بلاتين وقطب كالوميل مغموسين بمحلول كبريتات الحديدوز الأمونية حيث تقاس القوة الدافعة الكهربائية للخلية (  $E_{\text{cell}}$  ) وتسجل أثناء معايرة محلول الحديدوز بمحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم . إذ كان لمحلولي الحديدوز وثنائي كرومات البوتاسيوم . النسبة  $[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$  بما يلي :

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \cong \frac{x}{a-x} \quad \dots (2)$$



حيث  $x$  حجم محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم المضافة بأي لحظة و  $a$  الحجم البدائي لمحلول صلفات الحديدوز الأمونية .  
بتعويض نسبة الحديدك إلى الحديدوز هذه بالمعادلة ( 1 ) .

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{a-x} \quad \dots (3)$$

لهذا يمكن حساب قيمة  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$  . إذا كانت المعادلة ( 1 ) صحيحة فإن رسم  $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$  مقابل  $E_{cell}$  يعطي خطأ مستقيماً حيث إن جهد قطب الكالوميل ثابت . ونلاحظ أن تستخدم قيم التراكيز لأيونات الحديدوز والحديدك بالحسابات بدلاً من فعاليتها .

### الأدوات والكيماويات :

مقياس للدالة الحامضية ، قطب كالوميل ، قطب بلاتين ، محلول 0.1N ثنائي كرومات البوتاسيوم ، محلول 0.1N كبريتات الحديدوز الأمونية ومحلول مخفف من حامض الكبريتيك .

### العملي :

تغسل الأقطاب جيداً بالماء المقطر ثم تغمس بكأس ذي سعة 400 ميليليتراً يحتوى على 50 ميليليتراً من حامض الكبريتيك المخفف و 50 ميليليتراً ماء مقطر . تجري معايرة مبدئية بمحلول ثنائي كرومات البوتاسيوم ويحدد المجال الذي تتغير فيه القوة الدافعة الكهربية للخلية بسرعة .

وبالمعايرات اللاحقة تؤخذ قراءات أكثر في هذا المجال وبعد إتمام المعايرة تغسل الأقطاب وتعاد التجربة باستخدام 25 مليليتراً من محلول كبريتات الحديدوز الأمونية و 100 مليليتراً من حامض الكبريتيك المخفف .

تسجل النتائج بشكل جدول وترسم الأشكال البيانية التالية :

$E_{\text{cell}}$  (a) مقابل حجم ثنائي كرومات البوتاسيوم المضاف .

$\Delta E / \Delta(v)$  (b) مقابل حجم ثنائي كرومات البوتاسيوم المضاف .

من الشكلين البيانيين ( a ) و ( b ) تحدد نقاط التكافؤ للمعايرات ويجب مناقشة تأثير زيادة حامضية المحلول في المعايرة الثانية . بشكل مماثل يجب مناقشة الخاصية الخطية للشكل البياني ( c ) بضوء صلاحية معادلة ترنست عند درجة الحرارة 17°م .

$$2.303 \frac{RT}{F} = 0.0575 v$$

$$E^{\text{O}}_{\text{Fe}^{2+}}_{\text{Fe}^{2+}} = 0.712 v$$

## التجربة رقم ( ٤٤ )

### تعيين دوال الديناميكا الحرارية للخلية

#### النظرية :

تعتمد القوة الدافعة الكهربائية  $e. m. f$  لخلية فولتية على درجة الحرارة .  
من معرفة المعامل الحراري للقوة الدافعة الكهربائية ومعرفة القوة الدافعة الكهربائية  
عند درجة حرارة معينة ، يمكن تقييم ثلاث كميات ثرموديناميكية ترافق التفاعل  
العكسي الحاصل بالخلية .

هذه الكميات الثرموديناميكية هي التغير في الطاقة الحرة  $\Delta G$   
التغير في الانتروبي  $\Delta S$ ، والزيادة بالمحتوى الحراري  $\Delta H$  والمعطاة  
غالبًا بالمعادلات ( 1 ) ، ( 2 ) و ( 3 ) .

$$\Delta G = - z F E \quad \dots (1)$$

$$\Delta S = z F \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right) \quad \dots (2)$$

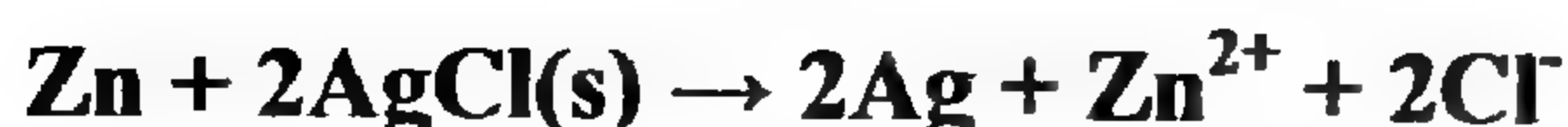
$$\Delta H = z F \left[ T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right) - E \right] \quad \dots (3)$$

حيث  $E$  القوة الدافعة الكهربائية للخلية ،  $z$  عدد الإلكترونات المنتقلة  
بالتفاعل ،  $T$  درجة الحرارة المطلقة  $( \partial E / \partial T )_P$  معامل درجة الحرارة مقدراً  
بوحدة الفولت للدرجة المئوية .  
وكخلية مناسبة للدراسة هي :



والتي يمكن تشكيلها كما بالشكل 1 .

تفاعل هذه الخلية كالآتي :



## الأدوات والكيمائيات :

مقياس حساس لفرق الجهد ، خلية قياسية ، بطارية ، جلفانوميتر ، حمام مائي ، قطب زنك مملغم قطب من الفضة ، كلوريد الزنك ، قارورة مخروطية واسعة الفوهة بسعة 250 مليلتر ، محرار .

## العملي :

يحضر قطب الزنك بمسح قضيب من الزنك بقطرة زئبق بواسطة قطن طبي وبوجود حامض نترك مخفف في كأس صغيرة . ينقل القطب بعدها إلى محلول 0.1N حامض الهيدروكلوريك ويمسح ثانية إلى أن ينتظم سطحه . يحفظ القطب بعدها في حامض الهيدروكلوريك المخفف لحين الحاجة .

كما يحضر قطب الفضة - كلوريد الفضة كالتالي . ينظف قطب بلاتين بحامض النترك . ثم يستخدم ككاثود في محلول الطلاء الفضي عند تيار كثافته حوالي 5 ميلي أمبير لكل سنتيمتر مربع حوالي 10 إلى 15 دقيقة .

يحضر محلول الطلاء الفضي بإذابة 10 جرامات من سيانيد البوتاسيوم الفضية في 11 جرام ماء ثم إضافة محلول نترات الفضة إلى ظهور غمامة خافتة اللون أما النتيجة فهي ترسبات بيضاء منتظمة من الفضة على القطب .

يغسل القطب بعدها بالماء المقطر ويستعمل كأنود في التحليل الكهربائي لحامض الهيدروكلوريك المولاري بوجود البلاتين ككاثود .

وبواسطة تيار كثافته حوالي 5 ميلي أمبير للسنتيمتر المربع لمدة حوالي 10 إلى 15 دقيقة يصبح لون القطب بنيًا داكنًا لتغطيته



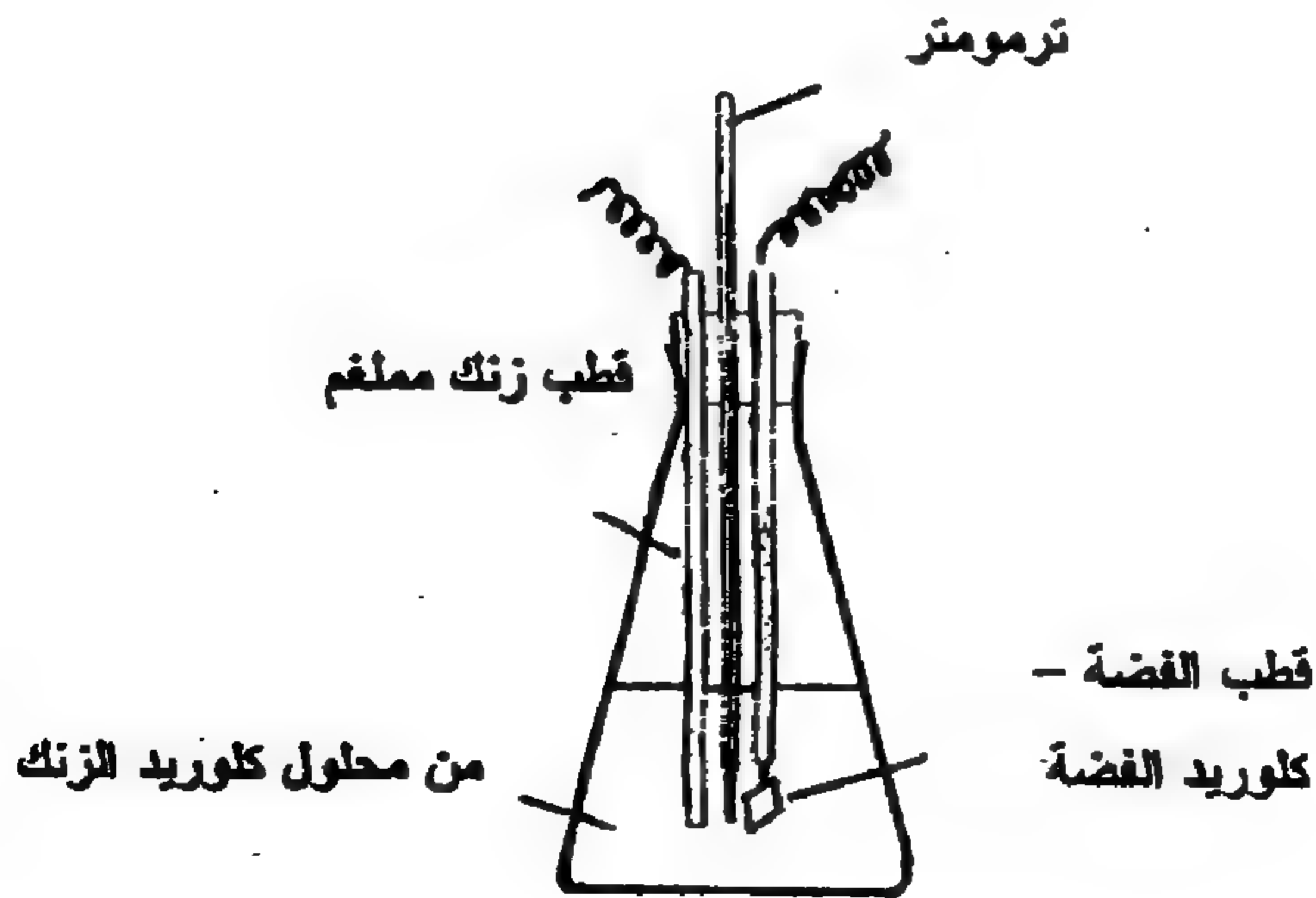
بكلوريد الفضة . يحفظ القطب في حامض الهيدروكلوريك المخفف  
لحين استعماله .

يحضر محلول 0.5M من كلوريد الزنك بوزن قطع من كلوريد الزنك  
الصلبة وإذابتها بالماء . يجب ترشيح أي ترسبات من هيدروكسيد الزنك لإزالتها  
من المحلول . يوضع حوالي 150 مليليتراً من محلول كلوريد الزنك بالقارورة  
المخروطية ذات الفوهة الواسعة.

ثم يتم تثبيت القطبين والترمومتر بسدادة القارورة . ثم بعد ذلك  
توضع الخلية في حمام مائي عند درجة الحرارة 25°م وتوصل بمقياس  
فرق الجهد الحساس .

يمكن تحريك القارورة بلطف لتحقيق الاتزان الحراري أو خلط  
المحلول بخلاط مغناطيسي . تقاس القوة الدافعة الكهربائية e. m. f للخلية  
بفترات زمنية متفاوتة .

للمثال، كل 5 دقائق حتى الحصول على قراءات ثابتة . يفترض بعد ذلك  
وصول الخلية لدرجة حرارة الحمام المائي نفسه . تعاد هذه القياسات عند درجات  
الحرارة 25°م ، 30°م ، 35°م ، 40°م .



تعاد التجربة بالعكس بأخذ قراءات للقوة الدافعة الكهربائية عند درجات حرارة متفاوتة أثناء تبريد الحمام المائي .

يرسم شكل بياني عن القوة الدافعة الكهربائية مقابل  $t^{\circ}\text{C}$  باستخدام مجموعات النتائج المستحصلة . تحدد قيمة  $(\partial E / \partial T)_P$  عند درجة الحرارة 25 من الشكل وتستخدم بالتوافق مع القيمة الوسطي لـ  $E$  عند درجة الحرارة هذه وذلك لحساب  $\Delta G$  ،  $\Delta H$  و  $\Delta S$  .

ويجب التعليق واستنباط الاستنتاجات من الخصائص الإيجابية أو السلبية للكميات الترموديناميكية هذه . تجدر بالإشارة هنا إهمال كل العلاقات التي تربط درجة الحرارة مع الذوبان في هذه الحسابات .

## التجربة رقم ( ٤٥ )

### تعيين نصف قطر الجزيئة من قياسات اللزوجة

النظرية :

ترتبط نسبة اللزوجة  $\eta$  لمحلول ذي جزيئات كروية كبيرة إلى لزوجة المذيب النقي  $\eta_0$  بجزء من حجم الكريات الكلي بالملييلتر الواحد من المحلول مقداره  $\phi$  ويعبر عند ذلك بالمعادلة التي وضعها إنشتاين :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5 \phi$$

يمكن كتابة هذه المعادلة بالصيغة التالية :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 6.3 \times 10^{21} r^3 c$$

حيث  $r$  نصف قطر الجزيئة و  $c$  تركيز الجزيئات بالمول للتر الواحد . لذا عند رسم  $\frac{\eta}{\eta_0}$  مقابل  $c$  نحصل على خط مستقيم ميله  $r$  .

يمكن تحديد اللزوجة النسبية  $\eta / \eta_0$  كما بالتجربة 5 باستخدام العلاقة :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{td}{t_0 d_0} \quad \eta / \eta_0 = \frac{td}{t_0 d_0}$$

وتشير  $t$  و  $t_0$  إلى زمن الجريان خلال الأنبوبة الشعرية لحجم معلوم من المحلول والمذيب النقي على التوالي  $d$  و  $d_0$  إلى كثافتي المحلول والمذيب النقي .

الأدوات والكيماويات :

ثرموستات عند درجة الحرارة 25°م ، مقياس اللزوجة ، ساعة توقيت وجليسيرول .

## العملي :

يحضر محلول يحتوي على جرام جزيئي من الجليسيرول بكل ليتر من المحلول . يحدد زمن سريان حجم معلوم من هذا المحلول باستخدام مقياس اللزوجة . كما يحدد زمن جريان الحجم نفسه من الماء .

يخفف محلول الجليسيرول بالمعاملان 0.25 ، 0.5 ، 0.75 . ويقاس زمن الجريان عند كل تخفيف باستخدام الحجم نفسه كما سبق . تسجل النتائج بشكل جدول ويرسم شكل بياني من اللزوجة النسبية مقابل التركيز ويحدد نصف قطر جزيئة الجليسيرول .

يمكن افتراض  $d / d_0$  لمحاليل الجليسيرول تساوي  $1 + 0.021$  يجب إعادة التجارب عدة مرات حتى تستحصل قيم ثابتة . إذ يؤكد ذلك وجود الاتزان الحراري.

تعاد التجربة بمحاليل ذات 10 بالمائة من ( a ) سكروز - جلوكوز و ( b ) الكحول الأيثيلي - ثلاثي الكحول الأميلي . وبضوء النتائج المستحصلة يناقش تطبيق معادلة إنشتاين على المحاليل الجزيئية عند درجتين حراريتين مختلفتين .

ويفضل أن تكون درجة الحرارة ضمن درجة تجمد المحاليل المستعملة في التجربة . لذا عند إجراء التجربة تقاس المقاومة  $R_v$  وتكون الدرجة الأولى عندما يكون الترمستونان عند درجة تجمد الماء النقي ( 273.15k ) وتحتاج فقط درجة حرارية أخرى لغرض المعايرة .



## التجربة رقم ( ٤٦ )

تعيين معامل الفعالية بطريقة القوة الدافعة الكهربائية

النظرية :

القوة الدافعة الكهربائية ( e. m. f ) للخلية .



معطاة بالشكل التالي :

$$E = E_{\text{AgCl}} - E_{\text{Cd}}$$

$E_{\text{AgCl}}$  و  $E_{\text{Cd}}$  جهد قطب الفضة - كلوريد الفضة وقطب الكاديوم المملغم .

$$E_{\text{AgCl}} = E_{\text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a$$

$$E_{\text{Cd}} = E_{\text{Cd}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_+}{a_M} \quad \text{و :}$$

حيث إن  $a_-$  فعالية أيونات الكلور ،  $a_+$  فعالية الأيونات الموجبة

و  $a_M$  فعالية عنصر الكاديوم في الكاديوم المملغم لذا :

$$E = (E_{\text{AgCl}}^0 - E_{\text{Cd}}^0) - \frac{RT}{F} \ln a - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_+}{a_M}$$

أو :

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a^2 - \frac{RT}{2F} \ln a_+ + \frac{RT}{2F} \ln a_M \quad \dots (1)$$

( e. m. f ) القياسية للخلية ، إذا بقيت فعالية عنصر الكاديوم في الكاديوم

المملغم ثابتة ، فإن المقدار الأول والأخير على الجهة اليمنى من المعادلة رقم ( 1 )

يمكن جمعها بثابت واحد هو  $E'$  لذلك .

$$E = E' - \frac{RT}{2F} \ln a^2 - \frac{RT}{2F} \ln a_+$$

$$E = E' - \frac{RT}{2F} \ln a_+ a^2 \quad \dots (2) \quad \text{أو :}$$

ومن غير الممكن تعيين الفعالية للأيونات الأحادية ولكن يعين معدل الفعالية الأيونية  $a_{\pm}$  للمحلول الإلكتروليتي . المحلول الإلكتروليتي الحاوي على أيونات موجبة  $v_+$  وأيونات سالبة  $v_-$  فإن معدل الفعالية الأيونية تساوي حاصل ضرب الفعاليات الأيونية وتعرف بالشكل التالي :

$$(a_{\pm})^D = (a_+)^{D^+} \cdot (a_-)^{D^-}$$

$$v = v_+ + v_- \quad \text{حيث إن :}$$

$$(a_{\pm})^3 = (a_+) \cdot (a_-)^2 \quad \text{وهكذا لكلوريد الكاديوم :}$$

عوض في المعادلة رقم ( 2 ) :

$$E = E' - \frac{RT}{2F} \ln (a_{\pm})^3$$

$$E = E' - \frac{3RT}{2F} \ln (a_{\pm}) \quad \text{أو : ( 3 ) ...}$$

معدل الفعالية الأيونية  $(a_{\pm})$  تتناسب مع معدل التركيز الجزيئي الجرامي الأيوني  $(m_{\pm})$  وكذلك مع معدل معامل الفعالية الأيونية  $\gamma_{\pm}$  .

$$a_{\pm} = m_{\pm} \gamma_{\pm} \quad \text{( 4 ) ...}$$

حيث :

$$(m_{\pm})^3 = (m_+) \cdot (m_-)^2 \quad \text{( 5 ) ...}$$

عوض من المعادلة ( 4 ) في المعادلة ( 3 ) نحصل على :

$$E = E' - \frac{3RT}{2F} \ln m_{\pm} \gamma_{\pm} \quad \text{( 6 ) ...}$$

إذا تم تعيين القوة الدافعة الكهربائية  $(e. m. f)$  للخلية بتركيز مختلفة لمحلول كلوريد الكاديوم ومن معرفة الثابت  $E'$  يمكن حساب معدل معامل الفعالية الأيونية لكلوريد الكاديوم بتركيز مختلفة باستعمال معادلة رقم ( 6 ) .

ويمكن حساب  $E$  من نتائج التجربة وبالطريقة التالية . يعاد ترتيب المعادلة

رقم ( 6 ) على الشكل التالي :

$$E + \frac{3RT}{2F} \ln \gamma_{\pm} = E' - \frac{3RT}{2F} \ln m_{\pm}$$

أو :

$$E + \frac{6.909 RT}{2F} \text{Log } \gamma_{\pm} = E' - \frac{2.303 RT}{2F} \text{Log } (M_{\pm})^3 \quad \dots (7)$$

ويعبر عن معامل الفعالية بالشكل التالي :

$$\text{Log } \gamma_{\pm} = 0.5 z_+ z_- \sqrt{I} + CI \quad \dots (8)$$

حيث إن  $z$  و  $a$  عدد الشحنات المحمولة بواسطة الأيونات الموجبة والسالبة على التوالي و  $C$  ثابت .

عوض من المعادلة رقم (8) في المعادلة رقم (7) .

$$E - \frac{6.909 RT}{2F} \sqrt{I} + \frac{6.909 RT}{2F} CI = E' - \frac{2.303 RT}{2F} \text{Log } (m_{\pm})^3$$

لمحلول كلوريد الكاديوم التركيز الجزيئي الجرامي في المذيب ( $m$ ) .

$$m_{\pm} = m \quad m_- = 2m$$

لذلك من المعادلة رقم (5) .

$$(m_{\pm})^3 = 4m^3 \quad \dots (9)$$

الشدة الأيونية  $I$  للمحلول معطاة بالشكل التالي :

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i z_i)^2$$

بإهمال الفرق بين التركيز المولاري والمولارتي ، فإن الشدة الأيونية

لمحلول كلوريد الكاديوم ذات تركيز مولالي ( $m$ ) معطى بالشكل التالي :

$$I = 3m \quad \dots (10)$$

لذلك :

$$E - \frac{6.909 RT}{2F} \sqrt{3m} + \frac{6.909 RT}{2F} 3Cm = E' - \frac{2.303 RT}{2F} \log (4m)^3$$

بإعادة الترتيب :

$$E - \frac{6.909 RT}{2F} \sqrt{3m} + \frac{2.303 RT}{2F} \log(4m)^3 = E' - \frac{6.909 RT}{2F} 3Cm \quad \dots (11)$$

برسم الجزء في الجهة اليسرى من المعادلة رقم ( 11 ) مع  $m$  ، عند التراكيز المنخفضة نحصل على خط مستقيم والتقاطع هو  $E'$  .

### الأنوات والكيمائيات :

قطب الكاديوم ، زئبق ، قطب الفضة - كلوريد الفضة ، مقياس لقياس فرق الجهد وملحقاته ، محلول  $0.1 M$  كلوريد الكاديوم .

### العملي :

يحضر قطب الكاديوم المملغم وذلك بحك سطح قضيب الكاديوم بكمية قليلة من الزئبق بوجود حامض الهيدروكلوريك المخفف . يحضر قطب الفضة - كلوريد الفضة . ويغسل كلا القطبين بالماء المقطر ثم بمحلول  $0.05M$  كلوريد الكاديوم ويحضر من تخفيف المحلول الأصلي .

تجمع مكونات الخلية وذلك بغمر الأقطاب في محلول  $0.005M$  كلوريد الكاديوم . ونقاس القوة الدافعة للخلية ( e. m. f ) بواسطة مقياس فرق الجهد . وتستهمل خلايا أخرى تحتوي على تراكيز مختلفة من كلوريد الكاديوم ، وهي  $0.0075$  ،  $0.01$  ،  $0.025$  ،  $0.075$  ،  $0.1M$  .

ونقاس القوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلايا . يفضل أن تتجز التجارب باستعمال منظم حراري ؛ ولكن إذا كان الفرق في درجات الحرارة بين تجربة وأخرى يتراوح بين  $2C^{\circ} - 1$  فلا نحتاج إلى منظم حراري .

يرسم المقدار الموجود على الجهة اليسرى من المعادلة رقم ( 11 ) مع  $m$  ونعين  $E'$  ومن هذه النتيجة ، نحسب  $\gamma \pm$  بتراكيز مختلفة لكلوريد الكاديوم من المعادلة رقم ( 6 ) . ومن الرسم نحسب قيمة الثابت  $C$  مع إعطاء الملاحظات حول هذه القيمة .

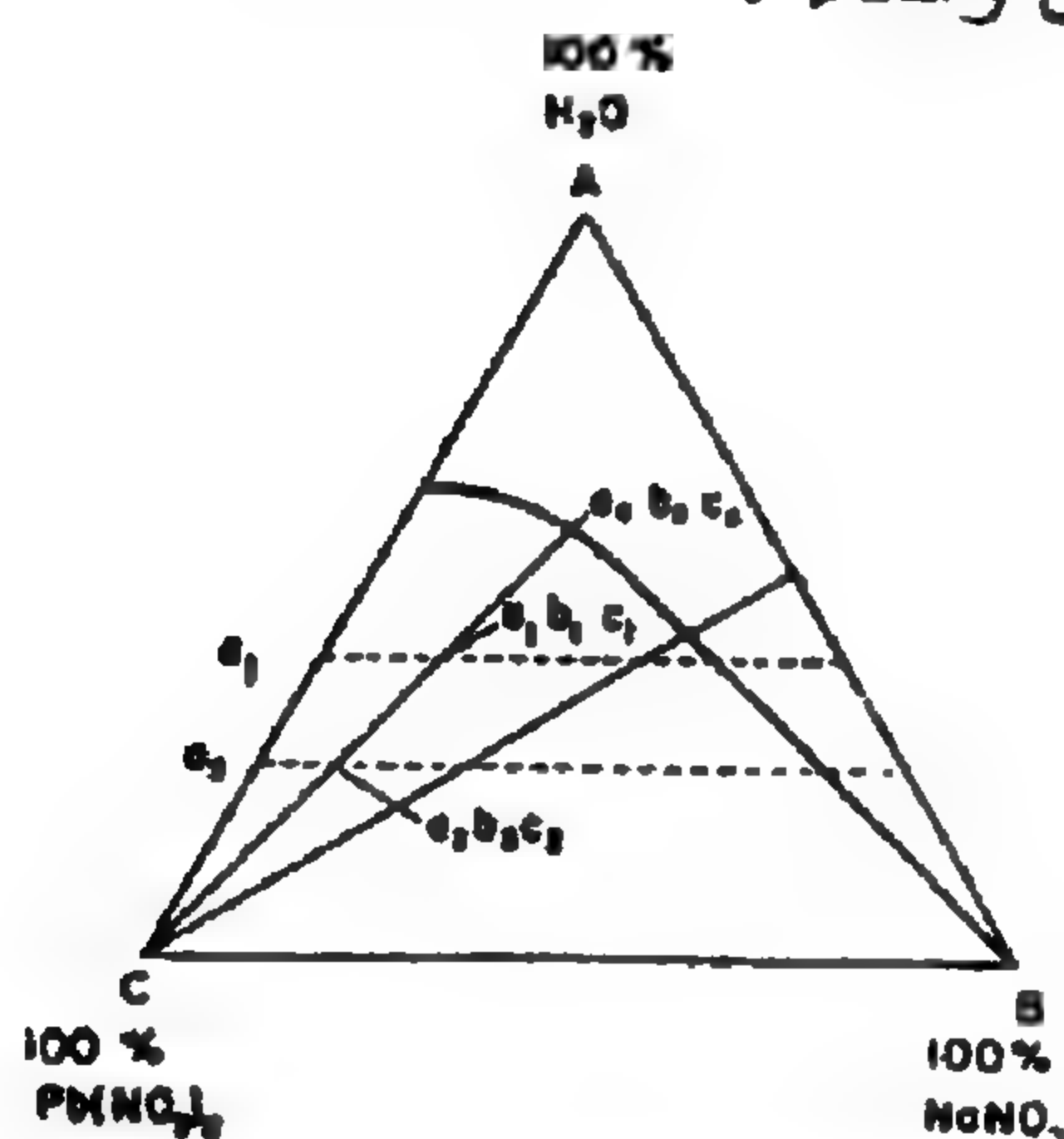


## التجربة رقم ( ٤٧ )

### إيجاد مخطط الصنف للنظام الثلاثي المتكون من مادتين صلبتين ومادة سائلة

النظرية :

مخطط الصنف عند درجة حرارة ثابتة لنظام ثلاثي متكون من مادتين صلبتين ومادة سائلة كما هو موضح في الشكل التالي للمواد التالية: نترات الصوديوم ونترات الرصاص والماء .

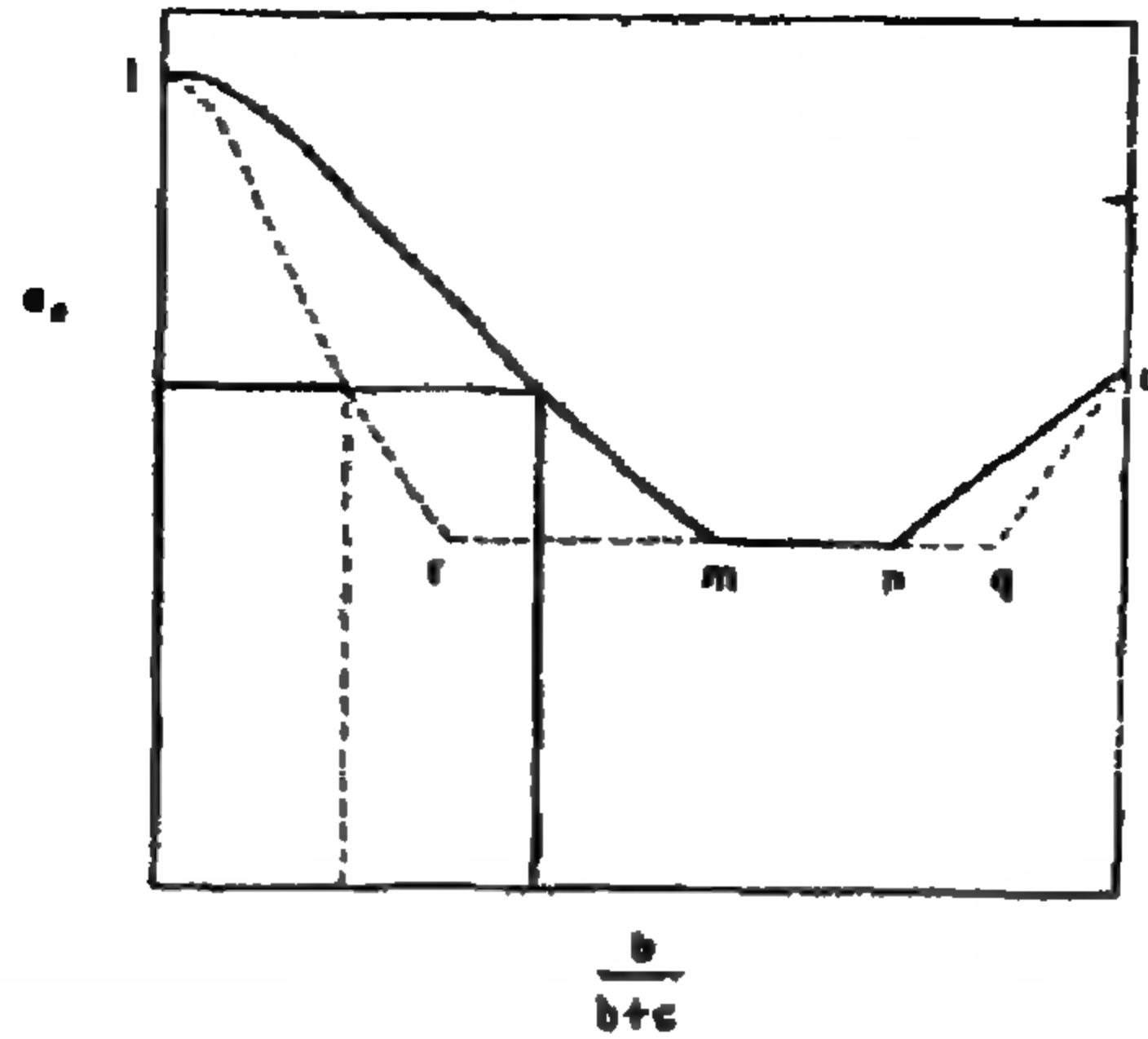


مخطط الطور للنظام الثلاثي المتكون من نترات الصوديوم ونترات الرصاص والماء تحت درجة ثابتة

الرموز  $a, b, c$  تدل على النسبة المئوية محسوبة بالحجوم للماء ، نترات الصوديوم ونترات الرصاص على التوالي ،  $a_s, b_s, c_s$  هي قيم  $a, b, c$  الموجودة على منحنى الذوبانية رسمت قيم  $a$  مع  $b / (b + c)$  لمجموعتين من النماذج المحضرة .

ولغرض التأكد من وجود طورين على الأقل عند اختيار النماذج تفحص النماذج أولاً للتأكد من أن الطور الأول مادة سائلة ، والطور الثاني على الأقل

يكون مادة صلبة . في كل مجموعة يكون تركيز الماء  $a_1$  ,  $a_2$  . ثابتا المنحنيان اللذان حصلنا عليهما يكونان مطابقين للخطوط  $I_{mqd}$  ,  $I_{mnd}$  في الشكل التالي.



رسوم بيانية بين  $a_s$  و  $\frac{b}{b+c}$  لمجموعتين من النماذج المحضرة

النموذجان المحضران  $a_1 b_1 c_1$  ,  $a_2 b_2 c_2$  لهما قيمة  $a_s$  نفسها كما هو معين في شكل رقم ( 2 ) والتي تقع على خط التوصيل نفسه في شكل رقم ( 1 ) وخط التوصيل يكون مشاركاً عند النقطة  $a_s b_s c_s$  . تعمل خطوط التوصيل ومنحني الذوبانية لهذا النظام حسب نظرية المثلثات المتشابهة .

$$\frac{a_s - a_1}{a_1 - a_2} = \frac{b_s - b_1}{b_1 - b_2} = \frac{c_s - c_1}{c_1 - c_2} \quad \dots (1)$$

من هذه المعادلة يمكن الحصول على المجهولين  $b_s$  ,  $c_s$  . ونلاحظ أن قاعدة الطور للنظام الثلاثي عند درجة حرارة وضغط ثابتين تختزل إلى الشكل التالي :

$$F = 3 - P$$

توجد نقطة ثابتة (  $F = 0$  ) عند تقاطع فرعين من منحنىي الذوبانية مطابقة إلى النماذج التي تحتوي على ثلاثة أطوار  $P = 3$  مكونات مثل هذه النماذج تمثل بالخط  $rmnq$  الممثل بالشكل التالي وفي هذه المنطقة  $a_s$  لا تتغير مع  $b / (b + c)$  .

## الأدوات والكيمائيات :

- منظم عند درجة حرارة 25°م ، 17 قنينة زجاجية ذات سداد سعة 60 مل ،
- و 17 ورق مخروطي سعة 50 مل و 17 ماصة سعة 5 مل و 17 سعة 10 مل ،
- نماذج نقية من نترات الصوديوم ونترات الرصاص .
- مخطط الطور للنظام الثلاثي عند درجة حرارة ثابتة المتكون من ماء -
- نترات الرصاص - نترات الصوديوم .

## العملي :

- تنظيف وتجفيف القنينات وكذلك ، الدوارق المخروطية والماصات .
- ثم يقاس 10 مل من الماء بواسطة ماصة ثم يوزن بصورة مضبوطة . وبعد ذلك
- تحضر مجموعتان من النماذج وتوضع داخل القناني الزجاجية ذات السدادات
- كميات كل نموذج في موضعه كما الجدول التالي :

نترات الرصاص (جم)	نترات الصوديوم (جم)	حجم الماء ( مل )	رقم القنينة
-	15	10	1
15	-	10	2
0.750	14.250	10	3
2.000	13.000	10	4
3.000 [ H <sub>2</sub> O ] = a <sub>1</sub>	12.000	10	5
7.000	8.000	10	6
11.000	4.005	10	7
13.500	1.505	10	8
27.725	2.280	10	9
24.360	5.650	10	10
8.000	22.000	10	11
13.000	17.000	10	12
16.000 [ H <sub>2</sub> O ] = a <sub>2</sub>	14.000	10	13
1.120	28.895	10	14
2.280	27.720	10	15
3.000	27.000	10	16
22.005	8.000	10	17

توضع القناني الزجاجية ذات السداد داخل المنظم الحراري عند درجة 25°م لمدة ساعتين وبين فترة وأخرى تَرج محتويات القناني .

يأخذ حجم ( 2 ) ، مل من محلول أحد النماذج بواسطة ماصات خاصة عملت بدرجات حرارة أعلى من 25°م لمنع ترسب البلورات الصلبة . يوضع هذا الحجم من المحلول في ورق مخروطي معلوم الوزن ، يسد الدورق ويوزن مع محتوياته مرة ثانية .

تعاد هذه الطريقة لكل النماذج باستعمال لكل نموذج ورق مخروطي وماصة بحيث يكونان نظيفين ومجففين . تسخن الدوارق التي تحتوي على النماذج تقريباً أقل بقليل من 130م لغرض إزالة الماء . تسد وتبرد داخل المجففة ويعاد وزنها .

الوزن المفقود نتيجة التسخين يمثل النسب المئوية وهي قيم  $a_s$  يرسم منحنيان بين  $a_s$  ,  $(b + C) / b$  للقيمتين  $a$  الثابتين أي  $a_1$  ,  $a_2$  نحصل من الرسم على  $c_1$   $b_1$   $a_1$  وأيضاً  $a_2$   $b_2$   $a_2$  لعدد قيم  $a_s$  وهذه القيم تعوض بالمعادلة رقم ( 1 ) لغرض تعيين قيم  $b_s$  ,  $C_s$  .

ولابد أن نلاحظ عندما  $(a + b + c)$  تساوي مائة بالمائة ، يمكن معرفة قيم  $b + c$  عند أية قيمة لـ  $a$  وبمعرفة الجزء  $(b + c)$  فإن القيم المفصولة  $c$  ,  $b$  يمكن تعيينها . عند رسم قيم المجاميع  $c_s$  ,  $b_s$  ,  $a_s$  على المخطط للنظام الثلاثي نحصل على منحنى الذوبانية .



## التجربة رقم ( ٤٨ )

### تعيين تغير ثابت السرعة مع تركيز العامل المساعد

النظرية :

الطريقة التي ذكرت هي لتعين ثوابت السرعة للتفاعلات من الدرجة الأولى أو التفاعلات الوهمية من الدرجة الأولى حيث إن الاتزان أو القراءات النهائية للتفاعلات غير معلومة ( I ) لمثل هذه التفاعلات . إذا كانت  $x_1 . x_2 . x_3$  إلخ تمثل الخواص الفيزيائية المناسبة في أوقات  $t_1 . t_2 . t_3$  إلخ . فإن سرعة التفاعل تكتب بالشكل التالي :

$$(x_1 - x_a) = (x_0 - x_a) e^{-kt_1} \quad \dots (1)$$

حيث إن  $x_a$  ,  $x_0$  القياسات الفيزيائية لوقت  $t = 0$  .  $t = \infty$  على التوالي إذا أخذنا مجموعة ثانية من القراءات بعد زيادة ثابتة من الوقت يساوي  $\Delta t$  - بحيث  $x_1 , x_2 , x_3$  إلخ هي قياس الخواص الفيزيائية عند وقت  $t_1 + \Delta t , t_2 + \Delta t , t_3 + \Delta t$  إلخ فإن  $\Delta t$  :

$$(x_1 - x_a) = (x_0 - x_a) e^{-k'(t_1 + \Delta t)} \quad \dots (2)$$

وعند التعويض من المعادلة رقم ( 2 ) في معادلة رقم ( 1 ) نحصل على :

$$(x_1 - x_1) = (x_0 - x_a) e^{-k't} (1 - e^{-k\Delta t}) \quad \dots (3)$$

أي إنه :

$$k't_1 + \ln (x_1 - x_1) = \ln [ (x_0 - x_a) (1 - e^{-k\Delta t}) ] \quad \dots (4)$$

كما أن :

$$k t_1 + \ln (x_1 - x_1) = \text{ثابت}$$

تكتب المعادلة بشكلها العام على النحو التالي :

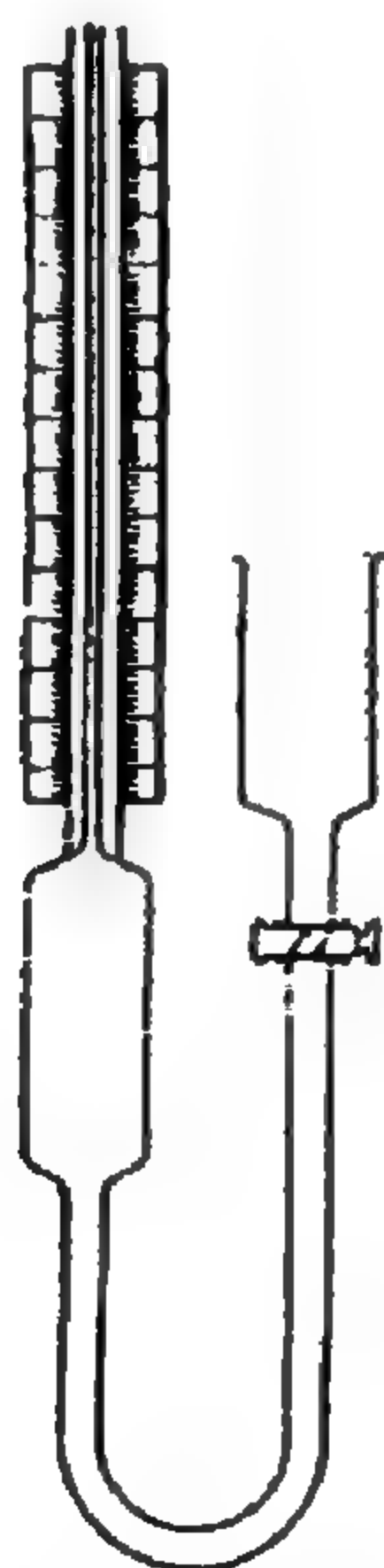
$$\ln (x_n - x_n) = -kt_{in} + \text{ثابت}$$

وعند الرسم  $\log (x_n - x_n)$  مع  $t_n$  نحصل على خط مستقيم والميل يساوي  $k / 2.303$  يجزأ الكحول ثنائي الأسيتون بواسطة عامل مساعد قاعدي فإن التفاعل الوهمي من الدرجة الأولى يعتمد على تركيز الكحول ثنائي الأسيتون المرفوع للقوة الأولى وكذلك تركيز أيون الهيدروكسيد المرفوع للقوة الأولى .

فإذا بقى تركيز أيون الهيدروكسيد ثابتاً خلال التفاعل فإن الخواص الفيزيائية المناسبة يمكن اتباعها للتفاعل ، أما الحجم فيمكن قياسه بواسطة مقياس تمدد السوائل . يفحص التفاعل عند تراكيز مختلفة لهيدروكسيد الصوديوم وتعين  $k / [NaOH]$  .

### الأدوات والكمالويات :

جهاز لقياس تمدد السوائل كما في الشكل التالي، منظم حراري عند درجة  $25^{\circ}C$  ، كانتوميتر مقياس متري . ساعة توقيت ، الكحول ثنائي الأسيتون ، محاليل من هيدروكسيد الصوديوم ذات تراكيز  $0.5N, 0.2N, 0.1N$  .



جهاز لقياس تمدد السوائل

## العملي :

ينظف مقياس تمدد السوائل فيجفف ثم يثبت على المقياس المتري تغمر بصلة الجهاز في المنظم الحراري عند درجة حرارة  $25^{\circ}\text{C}$  ويوضع 35 سم<sup>3</sup> من محلول 0.1N هيدروكسيد الصوديوم بواسطة سحاحة داخل دورق زجاجي ويوضع داخل المنظم الحراري . بعد فترة خمس دقائق يضاف للدورق بواسطة ماصة 2 سم<sup>3</sup> من الكحول ثنائي الأسيتون .

تمزج مكونات الدورق ثم يسكب داخل قمع الجهاز . يفتح الصنبور ونُدع كمية قليلة من المحلول بالمرور داخل البوصلة ثم داخل قمع الجهاز . يسد الصنبور عندما يكون مستوى السائل عند أسفل المقياس .

نلاحظ موقع مستوى السائل بواسطة الكاثتومتر ويسجل كل خمس دقائق ولغاية 15 دقيقة تؤخذ مجموعة أخرى من القرارات لغاية 30 دقيقة أي إن  $45 = \Delta t$  دقيقة .

خلال فترة 15 دقيقة نحصل على المجموعة الأولى من الملاحظات باستعمال هيدروكسيد الصوديوم كعامل مساعد ثم تؤخذ القرارات لهذه المجموعة لكل نصف دقيقة ولمدة دقائق أي إن  $5 = \Delta t$  دقائق.

وعند قياس الخواص الفيزيائية يزداد الحجم خلال التجربة. والمعادلة رقم ( 1 ) تطرح من المعادلة رقم ( 2 ) والنتائج تسجل في جدول تحت العناوين التالية .

$$| \text{تركيز NaOH} | t_n | x_n | x_n | \text{Log} ( x_n - x_n ) | k \frac{k}{[ \text{NaOH} ]}$$

وأخيرًا يرسم منحنى بين ثابت السرعة وتركيز أيون الهيدروكسيد .

## التجربة رقم ( ٤٩ )

### تعيين ثابت السرعة بطريقة قياس التيار

النظرية :

التفاعل السريع



تمثل سرعة التفاعل بالشكل التالي :

$$\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k [\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2] [\text{OH}^-] \quad \dots (1)$$

أي إنه :

$$k = \frac{-d[\text{OH}^-] / dt}{\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 [\text{OH}^-]} \quad \dots (2)$$

لدراسة حركة هذا التفاعل نسمح بمرور تيار خلال محلول مائي يحتوي على كلوريد البوتاسيوم وناتيروايتان إلى أن تصبح قيمة pH ثابتة .

وعند هذه النقطة نحصل على حالة الاستقرار وإن سرعة إنتاج أيونات الهيدروكسيد من التحلل الكهربائي يساوي سرعة استهلاك أيون الهيدروكسيد من التفاعل .

ومن قانون التحلل الكهربائي .

$$\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = \frac{I}{Fv} \quad \dots (3)$$

I حالة اتزان التيار v حجم محلول الكاتوليت باللترات ( أي حجم سائل التحلل المجاور للكاثود ) يعين تركيز أيون الهيدروكسيد من قيمة pH في حالة الاستقرار من العلاقة التالية :

$$\text{Log} [\text{OH}^-] = \text{pH} - 14 \quad \dots (4)$$

يبقى تركيز أيون نايتروايتان ثابتاً أي إنه موجود بكميات كبيرة خلال التفاعل . بحسب ثابت سرعة التفاعل بعد تعيين قيمة الكميات الموجودة على الجهة اليمنى من المعادلة رقم ( 2 ) .

### الأدوات والكمالويات :

جهاز لقياس الحموضة (أي نوع) ، وأقطاب أي قطب زجاجي ، وقطب الكالوميل ، مللي أميتر ، مقاومة متغيرة ، قطب البلاتين السالب أسطواناني الشكل مغطى بالكتان الرقيق .

وكذلك سلك البلاتين ملحوم داخل أنبوب مليء بالزئبق ، راتنج لتبادل الأيونات الموجبة نوع ديواكس AG 50 wx8 (2) ، غشاء تبادل الأيون الموجب نوع نبتون ( R - 6 ) (3) .

وأيضاً محرك مغناطيسي ، أنبوب زجاجي 12 سم<sup>3</sup> x 1.5 سم<sup>3</sup> كم مطاطي للأنبوب الزجاجي بيكر سعة 400 سم<sup>3</sup> ، كلوريد الصوديوم تركيز 4M ، هيدروكسيد الصوديوم تركيز 0.5 M ، كلوريد البوتاسيوم تركيز 1M كلوريد البوتاسيوم ونايتروايتان يثبت القرص في إحدى نهايات الأنبوبة الزجاجية بواسطة الكم المطاطي .

يوضع الراتنج في 1M كلوريد البوتاسيوم وهو يشبه سائلاً يحتوي على مادة عالقة صلبة وتؤخذ كمية كافية من هذا السائل وتوضع داخل الأنبوبة بحيث تمتلئ إلى ثلاثة أرباعها القطب الموجب وهو عبارة عن سلك من البلاتين يعلق داخل السائل الذي يحتوي على المواد العالقة .

### العملي :

يقطع قرص من غشاء تبادل الأيون الموجب ملائم إلى قطر نهاية الأنبوب الزجاجي يحول الغشاء والراتنج من الشكل الهيدروجيني



إلى شكل الصوديوم بالطريقة التالية . يوضع الغشاء والراتنج في بيكر وتضاف زيادة بمقدار 40 مرة من محلول 4M كلوريد الصوديوم ( الزيادة بمقدار 40 مرة تكافئ الصوديوم وأيضاً تعتبر مكافئة إلى الهيدروجين في الراتنج والغشاء ) .

وتضاف كمية من 0.5 M هيدروكسيد الصوديوم لجعل السائل متعادلاً بصبغة الميثيل البرتقالي ونرجسه لمدة 5 دقائق . يعاير مرة ثانية المزيج بإضافة كميات أخرى من هيدروكسيد الصوديوم .

يستمر بالعملية إلى أن يبقى اللون الدليل أصفر خلال الرج لمدة 5 دقائق . يسكب المزيج ويغسل إلى أن ينتهي الكلور .

يحضر محلول مائي ذو تركيز 0.1 مول / لتر بالنسبة إلى النايترو إيثان مول / لتر بالنسبة إلى كلوريد البوتاسيوم . يقاس حجم مضبوط 250 سم<sup>3</sup> من المحلول يوضع في بيكر سعته 400 سم .

ثم تغمر الأقطاب في المحلول وأيضاً قطب البلاتين المغطى بالكتان الخفيف . الأنبوبة الزجاجية داخل الكاتوليت وأيضاً يغمر القطب السالب الأسطواناني الذي يحتوي على الكتان الخفيف .

نستخدم فولتية مقدارها 10 - 20 فولت بين القطب الموجب والسالب وتضبط الفولتية بحيث الملي ميتر المربوط على التوالي مع الخلية يسجل تيار مقداره 20 : 80 ملي أمبير .

نلاحظ الزيادة في الاستقرار من خلال قراءة مقياس الحموضة ، تعاد الفولتية بحيث نصل إلى الشروط المطلوبة بسرعة عندما يكون التيار ثابتاً وقيمة pH ثابتة .

يمكن الحصول على مجموعة من قيم  $k$  بتغير الفولتية مع ملاحظة قراءات الملي ميتر وكذلك قراءات pH عند حالة الاستقرار . ونلاحظ أيضاً استعمال التيار القليل ليمنع انتشار التفاعل .

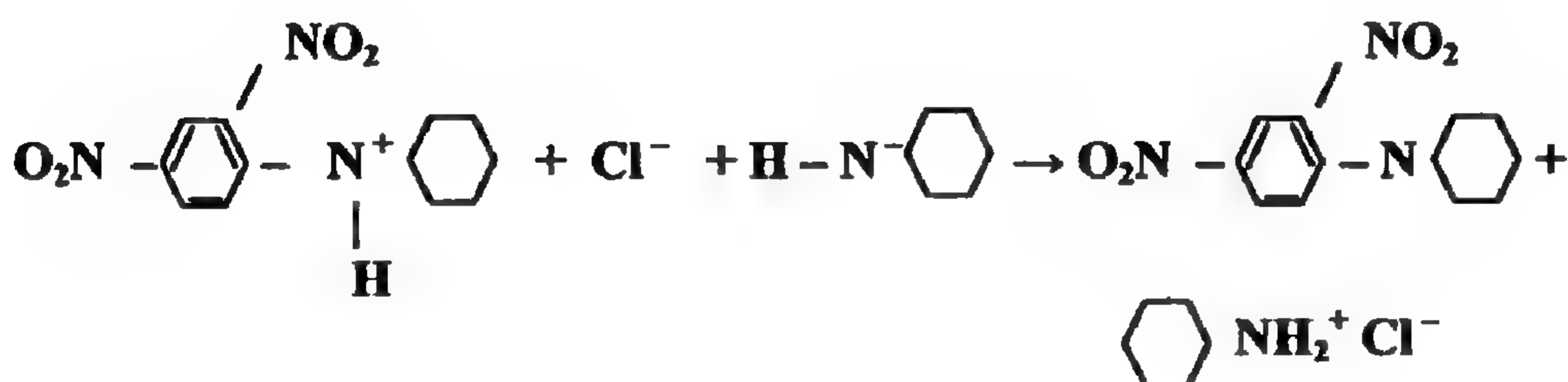
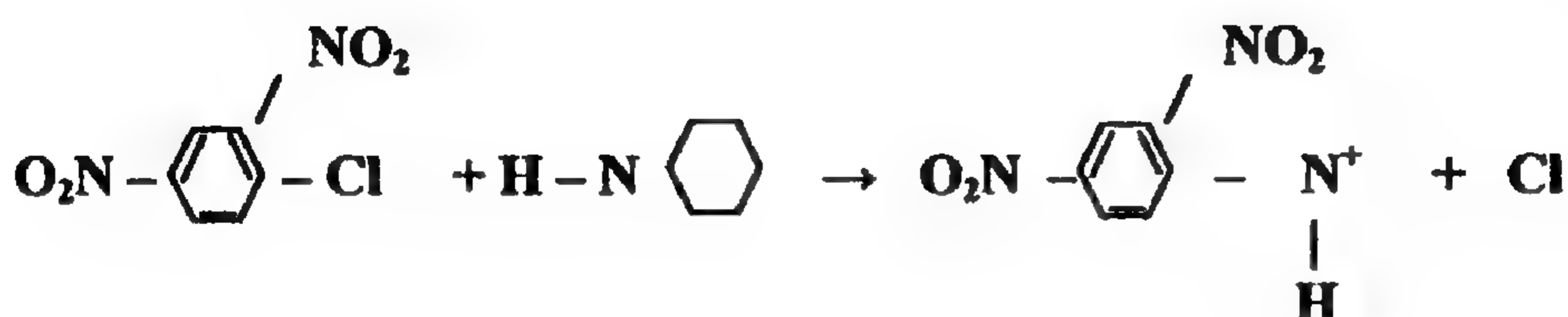
## التجربة رقم ( ٥٠ )

### تعيين ثابت السرعة بواسطة فرق الجهد

النظرية :

التفاعل بين بايردين و 2 : 4 - ثنائي نايتروكلورو بنزين

يحدث بخطوتين :



معادلة السرعة للتفاعل الأول وهو تفاعل بطيء تمثل بالشكل التالي :

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)(b-2x) \quad \dots (1)$$

التركيز الابتدائية لكل من 2 : 4 ثنائي نايتروكلورو بنزين وبايردين على التوالي و x عدد مولات 2 : 4 - ثنائي نايتروكلورو بنزين والذي يتفاعل بعد وقت من الزمن يساوي إذا كان التركيز الابتدائي لمادة 2 + 4 - ثنائي نايتروكلورو بنزين يساوي نصف تركيز البايردين فإن المعادلة رقم ( 1 ) تختزل إلى :

$$\frac{dx}{dt} = 2K (a-x)^2 \quad \dots (2)$$

بتكامل المعادلة رقم ( 2 ) نحصل على :

$$\frac{1}{a - x} = 2Kt + C$$

حيث إن C ثابت تكامل المعادلة .

لتوضيح التفاعل يمكن تعيين x وذلك بتعين تركيز الكلور بعد وقت يساوي t بطريقة التسحيح لإيجاد فرق الجهد برسم  $1 / (a - x)$  مع t نحصل على خط مستقيم والانحدار يساوي 2k .

### الأدوات والكيماويات :

منظم حراري عند درجة حرارة  $25^{\circ}\text{C}$  ثلاثة دوارق مدرجة سعة 500 سم<sup>3</sup> ماصة سعة 25 سم<sup>3</sup> . جهاز لقياس الحموضة من نوع بأي سحاحة . ستة بيكرات قطب زجاجي .

قطب الفضة - كلوريد الفضة ، قنيتين وزنتين 2 : 4 ثنائي نايتروكلورو بنزين بايبردين 95 بالمائة إيثانول 0.5N حامض الكبريتيك .

### العملي :

يملأ الدورق المدرج سعة 500 سم<sup>3</sup> إلى حد العلامة بالإيثانول . ويوضع داخل المنظم الحراري عند درجة  $25^{\circ}\text{C}$  ولمدة 15 دقيقة ثم يسحب 25 سم من الإيثانول.

توزن كميات من 2 : 4 ثنائي نايتروكلورو بنزين بحيث عند إذابتها وتخفيفها إلى 500 سم<sup>3</sup> . تعطينا محاليل ذات تراكيز 0.04M , 0.02M على التوالي .

يضاف 2 : 4 ثنائي نايتروبنزين - ميثانول أن يصل إلى حالة الاتزان الحراري عندئذ نضيف البايبرين إلى المحلول، والمواد الملتصقة يمكن غسلها

بالميثانول المتبقي حوالي 25 سم<sup>3</sup> . نلاحظ وقت إضافة الباييردين تحرك المحلول بشدة ونكمله إلى العلامة عند الضرورة بالميثانول .

وبعد دقيقة تقريباً من وقت المزج يسحب حوالي 25 سم<sup>3</sup> من المزيج المتفاعل وبسرعة نضيفه إلى 15 سم<sup>3</sup> من 0.5N حامض الكبريتيك حيث إن الحامض يوقف التفاعل حالاً . نلاحظ الوقت عند إضافة نصف كمية النموذج إلى حامض الكبريتيك .

نسحب نماذج أخرى سعة 25 سم<sup>3</sup> في فترات مختلفة وتجري عليه الطريقة السابقة نفسها . فترة الأوقات التي تؤخذ من وقت مزج المحاليل هي: 1 , 5 , 10 , 20 , 40 , 50 , 80 , 100 , 120 , 140 دقيقة .

يعين تركيز أيون الكلور لكل محلول وذلك بمعايرته مع محلول 0.02N نترات الفضة . يغمر القطب الزجاجي قطب الفضة - كلوريد الفضة في النموذج ويربطان بجهاز قياس الحموضة . نستمر بإضافة محلول نترات الفضة إلى أن نلاحظ التغير الملموس في فرق الجهد . تعتبر هذه النقطة نهاية المعايرة .

لغرض الحصول على نقطة النهاية بصورة مضبوطة يحضر ثلاثة مخاليط للتفاعل ، وتجري التجربة مرتين لكل حالة فلو كان عندنا ثلاثة نماذج يجري على النموذج الأول تعيين تقريبي لنقطة النهاية أما النموذجان الآخران فتعين نقطة النهاية لهما بصورة مضبوطة .



## التجربة رقم ( ٥١ )

### تعيين ثابت السرعة بطريقة قياس الاستقطاب

النظرية :

يعبر عن سرعة التفاعل بوجود الحامض كعامل مساعد بالشكل التالي :



أو :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)(b-x) - k_2 x^2 \quad \dots (1)$$

حيث إن  $a$  و  $b$  التراكيز الأولية للميثانول وحامض الفورميك بعد وقت يساوي  $t$  .  $k_1$  و  $k_2$  ثابت السرعة في الاتجاه الأمامي العكسي على التوالي .

أي إن ثابت الاتزان يكون :

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_e}{(a-x_e)(b-x_e)} \quad \dots (2)$$

$x_e$  تركيز 1-ميثانول وحامض الفورميك عند حالة الاتزان و  $k$  ثابت الاتزان للتفاعل . بتعويض  $k_2$  من المعادلة رقم ( 2 ) في معادلة رقم ( 1 ) .

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x)(b-x) - \frac{k_1 (a-x_e)(b-x_e)^2}{x^2} \quad \dots (3)$$

بالتكامل ، تصبح المعادلة رقم ( 3 ) بالشكل التالي :

$$t + C = \frac{2.303 x_e}{k_1 [2ab - (a+b)x_e]} \log \frac{x - x_e / \{(a+b)/ab\}x_e - 1}{x - x_e} \quad \dots (4)$$

تقدر قيمة الثابت  $C$  باستعمال الشروط التالية  $x = 0$  عندما  $t = 0$  .

عوض القيمة  $C$  في المعادلة رقم ( 4 ) نحصل على :

$$t = \frac{2.303 x_e}{k_1 [2ab - (a+b)x_e]} \log \left[ \left( \frac{x - x_e / \Lambda}{x - x_e} \right) (\Lambda) \right] \quad \dots (5)$$

حيث إن :

$$A = \left( \frac{a+b}{ab} \right) x_e - 1$$

يمكن متابعة سلوكية هذا التفاعل بواسطة طريقة قياس الاستقطاب . وأيضاً يمكن ملاحظة درجة الدوران  $\alpha$  لمزيج التفاعل عند أوقات مختلفة .

وحتى يمكن لغرض استعمال قراءات قياس الاستقطاب مباشرة تحوّر معادلة رقم ( 5 ) بحيث تمثل بقراءات  $\alpha - \alpha_e$  بدلاً من لوغاريتمات  $x$  و  $x_e$  . وهذا يقودنا إلى :

$$t = \frac{2.303 x_e}{k_1 [2ab - (a+b)x_e]} \log \left( \frac{D - \alpha}{\alpha - \alpha_e} \right) (A) \quad \dots (6)$$

وتعين قيمة  $k_1$  من رسم  $\log [ (D - \alpha) ( \alpha - \alpha_e ) ]$  مع  $t$  ، حيث :

$$D = \frac{1 [\alpha]_F (\omega_F - \omega) - \alpha_e}{[ (a+b) / ab ] x_e - 1}$$

$$a = \frac{\omega_F}{W} \cdot \frac{1000d}{M_F} \quad b = \frac{\omega}{W} \cdot \frac{1000d}{M_F}$$

$$x_e = \frac{[\alpha]_F (\omega_F / \omega) - \alpha_e}{(1/1000d) \{ M_F \} [\alpha]_F - M_M [\alpha]_m}$$

حيث إن :  $d$  = كثافة المحلول المترن ( مول / لتر ) .

$1$  = طول أنبوب قياس الاستقطاب ( ديسم ) .

$\omega_F$  = وزن فورمات 1- مثيل .  $\omega_M$  = وزن 1- ميثانول .

$\omega_W$  = وزن الماء .  $W$  = وزن المحلول الكلي

$[\alpha]$  = الدوران النوعي ( الرمز الذي يستعمل كدليل كذلك لـ  $\omega$  ) .

$[M]$  = الوزن الجزيئي ( الرمز الذي يستعمل كدليل لذلك لـ  $\omega$  ) .

وأيضاً تعين  $k_1$  من العلاقة التالية :

$$k_1 = \frac{2.303(\text{الاتحدار})}{2ab - (a-b)x_c}$$

ونجد أن الدوران النوعي لفورمات 1- مثيل و 1- ميثانول تحت الشروط الخاصة للتجربة توضع بالشكل التالي :

$$[\alpha]_F^D = -70.0, [\alpha]_M^D = -43.0$$

كما يسمح باستعمال القيم المطلقة للدوران بدلاً من القيم الحقيقية السالبة لذلك جميع الحسابات تشمل على نسب الاختلاف في الدوران . ويمكن تلافي الخطأ الحادث باتباع النقاط التالية :

- ١- عدم قياس الدوران النوعي لفورمات 1- مثيل في محلول حامض الهيدروكلوريك بسبب التحلل الذي يحدث . القيمة التي تستعمل هي لمحلول فورمات 1- مثيل في المحلول المائي لكحول بيوتيل ثالثي .
- ٢- عدم حدوث تغير في الكثافة خلال التفاعل .

### الأدوات والكمائيات :

جهاز قياس الاستقطاب ، ورق التفاعل سعة 250 سم<sup>3</sup> ، بكنوميتر ، منظم حراري عند 25°م ، نموذج نقي من فورمات 1- مثيل ، حامض الهيدروكلوريك المركز ، كحول بيوتيل ثاني ومحلول N 0.1 هيدروكسيد الصوديوم .

### العملي :

يحضر محلول كحول بيوتيل ثالثي ومحلول مائي من حامض الهيدروكلوريك بإضافة كمية موزونة من محلول حامض الهيدروكلوريك إلى كمية موزونة من كحول بيوتيل ثالثي .

باستعمال نسبة 18 سم<sup>3</sup> من محلول حامض الهيدروكلوريك 9 إلى سم<sup>3</sup> من كحول بيوتيل ثالثي يسحق مزيج من الكحول - ماء - حامض الهيدروكلوريك

مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم . تركيز الحامض في المزيج الناتج من التفاعل النهائي يساوي تقريباً 0.37 مول / لتر . ولكي يتم تحضير فورمات 1- مثل نتبع الطريقة التالية :

يوضع 1- ميثانول ( 340 جم ) ، حامض الفورميك ( 225 جم ) (  $98 = 100$  / بالمائة ) وطولوين ( 150 سم ) في دورق مدور القاعدة سعته 2 لتر ويقطر مع إرجاع البخار إلى الحالة السائلة ولمدة ساعتين في حمام بخاري . يقطر هذا المزيج باستعمال حمام بخاري إلى أن تصبح سرعة التقطير بطيئة .

عند هذه الحالة تصبح نقطة الأيزوتروب للطولوين والماء عند درجة 90 – 95° . بعدها نستعمل حرارة مباشرة لإزالة الأيزوتروب للماء وحامض الفورميك الذي يغلي عند درجة 107°م . عند هذه الحالة تنقل المواد المتبقية إلى دورق التقطير الذي سعته 500 سم<sup>3</sup> وتقطر .

تغلى المواد الناتجة من التقطيرين 219 – 229°م ( 730 ملم ضغط ) واحتفظ بالمواد الناتجة . إذا أردت . أجر عملية التقطير الجزيئي تحت ضغط منخفض الناتج حوالي 86 – 87 بالمائة .  $D_{25}^{25} = 0.9329$

$$(\alpha)_{25}^D = -79.1 , n_{25}^D = 1.488$$

يحضر جهاز الاستقطاب الذي يستعمل حسب التعليمات المعطاة من المصنع .

يوضع 5 سم<sup>3</sup> من فورمات 1- مثل بواسطة ماصة داخل الجزء الوسطي من دورق التفاعل المعلوم وزنه . يسد الدورق ويوزن مع محتوياته يوضع 10 سم من مزيج كحول بيوثل ثالثي – ماء – حامض الهيدروكلوريك من الماصة داخل الجزء الخارجي من الدورق ويعاد وزنه .

يعلق دورق التفاعل داخل المنظم الحراري عند 25°م . وخلال الانتظار للوصول إلى الاتزان الحراري تسجل نقطة

الصفير لأنبوب الاستقطاب الفارغ . يزال الدورق من المنظم الحراري  
تمزج مكونات الدورق مع ملاحظة وقت المزج ثم يوضع داخل  
أنبوب الاستقطاب إلى حد علاقة التخصر .

تؤخذ قراءات الاستقطاب كل 10 أو 15 دقيقة . ويسجل الوقت  
لكل قياس . عندما يبطئ التفاعل تؤخذ القراءات بين ساعة إلى 1.5  
ساعة نحصل على حالة الاتزان عندما نحصل على قراءات ثابتة بعد  
وقت حوالي 2 إلى 3 ساعات ، ونعين كثافة المحلول المتزن بواسطة  
البكنوميتر وبعدها يعين الثابت  $k_1$  .

تضاف كمية أخرى من الداويوكسان ( 74 سم<sup>3</sup> ) إلى دورق مدرج  
سعته 250 سم . وبعد ذلك تضاف 12.8 سم<sup>3</sup> من 0.1M حامض  
الهيدروكلوريك و 38.3 سم من الماء المقطر إلى الدورق سعته 250 سم<sup>3</sup> .  
يرج الدورق ويوضع داخل المنظم الحراري عند درجة حرارة 40°م  
ولمدة ساعة واحدة .

حجم مقاس ( 2.5 سم<sup>3</sup> ) من محلول الداويوكسان ومحلول فنيل  
اليل . الكحول يضاف إلى محلول الداويوكسان الحامضي . يرج الدورق بشدة  
في داخل المنظم الحراري يسحب جزء من المحلول 1 سم<sup>3</sup> بواسطة  
الماصة .

يوقف هذا التفاعل بإضافة 5 سم<sup>3</sup> من محلول خلاص الصوديوم  
إلى الجزء الذي سحب بواسطة الماصة مع ملاحظة الوقت . يعين امتصاص  
المحلول عند 2500Å .

تعاد هذه العملية عدة مرات ولفترة 45 دقيقة . تعمل العملية الأخيرة بعد  
24 ساعة من بدء التفاعل .



يحسب الامتصاص الجزيئي للمحلول من المعادلة رقم (1) وكذلك يحسب ثابت السرعة من المعادلة رقم (2) .

يحضر فنيل-اليل الكحول بالإضافة البطيئة لفنيل بروميد المغنسيوم في الأيثر إلى محلول الأكرالدهايد في الأيثر عند 0°م ، التحلل مع محلول مائي مشبع من كلوريد الأمونيوم، يزال المذاب ، ويبقى بواسطة التقطير ويلاحظ أن :

b.p. ° 53 – 54c / 0.15mm ;  $n_D^{14.50} = 1.564$

## التجربة رقم ( ٥٢ )

### تعيين امدصاص الغازات بطريقة ميزان ماكبن وباكر

النظرية :

إن تعبير برونر ، أميت وتيلر (1) ( B.E.T عند درجة حرارة ثابتة ) يعتبر تعبيراً معقداً نسبياً ولكنه الطريقة الوحيدة والجيدة للامدصاص . استخلصت هذه المعادلة بفرض تكون عدة طبقات من الجزيئات على سطح المادة الممدصة .

المعادلة تعبر بالشكل التالي :

$$\frac{P/P_0}{x [1-(P/P_0)]} = \frac{1}{x_m c} + \frac{c-1}{x_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad \dots (1)$$

حيث إن  $x$  وزن البخار الممدص لكل جرام من المادة الممدصة عند الضغط الجزيئي  $P$  ,  $P^0$  ضغط البخار المشبع للمادة التي تممدص عند درجة حرارة التجربة  $x_m$  وزن البخار بالجرامات اللازمة لتكوين طبقة أحادية من الجزيئات على السطح . و  $c$  ثابت نسبة إلى حرارة التكثيف .

وتعيين كمية البخار الممدص عند ضغوط مختلفة بواسطة ميزان ماكبن وباكر . مع ملاحظة التمدد الحادث في الحلزون مع نوع كوارتز نسبة إلى الزيادة في وزن المسحوق والذي يحدث الامدصاص عليه . يوضع المسحوق داخل دلو صغير من الزجاج ويربط الحلزون في النهاية.

من معادلة رقم (1) عند رسم  $(P/P_0) / x (1 - P/P_0)$  مع  $P/P_0$  نحصل على خط مستقيم والانحدار يساوي  $(c - 1) / x_m c$  والتقاطع  $1 / x_m c$  ،

ونحصل على قيمة  $x_m$  من هذه النتائج وكذلك تحسب المساحة السطحية للمسحوق  $s$  من المعادلة رقم (2) .

$$S = \frac{aN x_m}{M} \circ A^2 g^{-1} \quad \dots (2)$$

حيث إن  $a$  مساحة المقطع العرضي الجزيئي للمادة الممدصة ، عدد أفوجادرو و  $m$  الوزن الجزيئي للمادة الممدصة .

### الأدوات والكيمائيات :

أجهزة زجاجية كما مبين في الشكل السابق ، مضخة التفريغ الانتشاري ، ورَحْوِيَّة ، مانوميتر متصل بمقياس من نوع مكلود بيراني ، كاثوميتر ، حلزون من نوع الكوارتز ذي حاسية 20 سم لكل جرام ثقل ، ماص تيلد ، سلكاجيل ، وبنزين .

### العملي :

يربط حلزون الكوارتز الكلاب زجاجي  $A$  بعد إزالة الغطاء  $C_1$  . بعد إزالة الأنبوب  $C_2$  يربط دلو صغير  $B$  من الجهة الثانية من الحلزون بواسطة خسيط من النايلون . هذا الحلزون  $S$  والدلو الصغير يحاطان بمعظم حراري مناسب .

ترتب الأجهزة بحيث تعزل المجموعة الزجاجية عن مجموعة نظام الضخ بحيث إن أحد الجوانب يحتوي على العامود الحاوي على الحلزون . مانوميتر ومقياس مكلويد والجانب الآخر يحتوي على مجموعة التقطير والحواوي على  $B_3$  ،  $B_1$  ،  $B_2$  و  $B_4$  .

وأخيرًا عندما تجمع الأجهزة .

( أ ) يدرج الحلزون بقياس التمدد من معرفة الوزن المضاف إلى الدلو  $B$  .

( ب ) تفتح جميع صنادير التفريغ ويفرغ الجهاز ، بحيث نحصل على النهاية على التفريغ قيمته  $10^{-4}$  ملم زئبق . نستعمل أولاً المضخة الرحوية لنحصل على تفريغ  $10^{-4}$  ملم زئبق.

وبعدها يربط الجهاز بمضخة التفريغ الانتشاري للحصول على التفريغ النهائي  $10^{-2}$  ملم زئبق أو أقل بقليل من هذه القيمة . قبل استعمال مضخة التفريغ الانتشاري تفحص الأجهزة بواسطة ملف تيسلا للتأكد من عدم وجود أي تسرب .

( ج ) للتقطير الفراغي تسد الصنادير  $T_1, T_2, T_3, T_4$  و  $T_5$  تزال البوصلة  $B_1$  من مكانها وتملأ بالبنزين ثم يعاد ربطها بالجهاز . والدورق الحاوي على النتروجين السائل يوضع حول البوصلة  $B_1$  . تفتح الصنادير  $T_3$  و  $T_5$  وتسد المضخات .

عندما نحصل على تفريغ جيد يسد الصنبور  $T_3$  الدورق الحاوي على سائل النتروجين يوضع حول البوصلة  $B_2$  أو  $B_3$  . عندما يقطر كل السائل من  $B_1$  يسد الصنبور  $T_5$  ويفتح الصنبور  $T_3$  لغرض إزالة جميع الهواء المذاب في البنزين .

يزال هذا الهواء بواسطة نظام التفريغ . يسد الصنبور  $T_3$  ويصبح المستودع  $B_4$  مملوء بالبخار عندما يزال سائل النتروجين .

( د ) بعد إدخال الهواء يزال الدورق  $C_2$  ويوضع 0.25 جم من السلكاجيل داخل الدلو الزجاجي B . العمود الحاوي على النابض يضخ إلى الخارج بسد الصنادير  $T_1, T_2, T_3, T_4$  و  $T_5$  مع فتح الصنبور  $T_1$  . بعد الوصول النهائي للضغط  $10^{-4}$  ملم زئبق ، نلاحظ تمدد الحلزون ( النابض ) ونحسب وزن المادة الممدصة بعد طرد جميع الغازات .

يسد الصنبور  $T_1$  ويسمح بدخول بخار البنزين إلى العمود بفتح الصنبور  $T_4$  . وبعدها نسمح بدخول حجوم صغيرة من البخار إلى العمود ونحسب درجة الامدصاص من ملاحظة تمدد النابض .

نحصل على الوزن الحقيقي للامدصاص  $x$  من منحنى التدرج الأصلي . يسجل ضغط البخار  $p$  على المانوميتر لكل امدصاص . وأن ضغط البخار المشبع للبنزين  $p_0$  معروف عند درجة حرارة التجربة .

يرسم  $(p / p_0) / x (1 - p / p_0)$  مع  $p / p_0$  نحصل على خط مستقيم ومنه نحسب الانحدار والنقاط . وبعدها تحسب قيمة  $x_m$  وأيضاً تحسب مساحة السطح (S) للسلكاجيل من المعادلة رقم (2) لذا مساحة المقطع العرضي لجزيئة البنزين عند درجة  $32A^\circ$  .

ويلاحظ أننا لا نحصل على قيم صحيحة لمساحة السطح من امدصاص البنزين (4) بسبب احتمال الترابط بين المادة الممدصة والمادة التي تمدص . أو احتمال بلمرة البنزين . أما النتائج المقنعة فنحصل من امدصاص النتروجين عند درجة حرارة النتروجين السائل .



## التجربة رقم ( ٥٣ )

### تعيين العلاقة بين الشد السطحي والتركيز للمحاليل

#### النظرية :

الامتزاز الموجب للمذاب بواسطة مادة ممتزة مناسبة يقلل من التوتر السطحي أو الشد السطحي البيني . أما الامتصاص السالب للمذاب ( مثل الأملاح ) فإنه يسبب زيادة في التوتر .

وكحالة خاصة للمحاليل المخففة للمواد ذات السطح الفعال غير الأيوني . العلاقة بين التركيز . الامتزاز والتغير في التوتر معطاة بمعادلة جيبس للامتزاز .

$$\Gamma = \frac{-ad\gamma}{RT da} \cong \frac{-cd\gamma}{RT dc} \quad \dots (1)$$

حيث إن  $\Gamma$  كتلة المذاب الممدصة في وحدة مساحة السطح من المحلول ذي التركيز  $c$  ( فعالية  $a$  ) الشد السطحي  $\gamma$  . لذلك يقاس التوتر السطحي للسائل عند درجة حرارة ثابتة ولتركيز مختلفة . تعين  $d\gamma / dc$  لأي تركيز من مماس المنحني وذلك برسم  $\gamma$  مع  $\Gamma$  ، أما القيم المختلفة  $\Gamma$  فتعين من المعادلة رقم (1) .

$$A = \frac{1}{N\Gamma_{Lt}} \quad \dots (2)$$

$N$  عدد أفوجادرو .

يعين التوتر السطحي بواسطة جهاز لقياس التوتر من نوع ديونوي ( du Nouy ) مع تعيين قوة السحب على حلقة البلاطين نتيجة التوتر السطحي بواسطة ميزان التوائي ( قياس مجالات القوة ) .

القوة العازلة تتناسب مع التوتر السطحي أي التوتر السطحي البيئي  
بالمعادلة التالية :

$$\gamma = \frac{\beta r}{4 \pi r} \quad \dots (3)$$

حيث إن  $F$  السحب ( بالداين ) على الحلقة ،  $r$  معدل نصف القطر و  $\beta$   
معامل التصحيح .

العامل  $\beta$  هو لقوة التوتر في الاتجاه غير العمودي وكذلك للشكل المعقد  
للسائل المحمول بواسطة الحلقة عند نقطة العزل . ويعتمد على أبعاد الحلقة وطبيعة  
السطح البيئي . لتبسيط التجربة نفرض بأن قيمة  $\beta$  تساوي واحدًا .

### الأدوات والكمائيات :

جهاز لقياس التوتر السطحي من نوع ديونوي ، الكحول الإيثيلي .

### العملي :

يحضر محلول  $0.1M$  من الكحول الإيثيلي والذي يحتوي على  $1.08$  سم<sup>3</sup>  
من الكحول في  $100$  سم<sup>3</sup> من المحلول ومن هذا المحلول تحضر محاليل مخففة  
 $0.08M$  ،  $0.04M$  ،  $0.02M$  و  $0.01M$  . يعين التوتر السطحي للكحول الإيثيلي  
النقي ، الماء وللمحاليل وتسجل درجات الحرارة .

ويرسم المنحني بين الشد السطحي  $\gamma$  مع التركيز  $c$  . نعمل مماسات عند  
التركيزات  $0.01$  ،  $0.02$  ،  $0.06$  ، و  $0.08M$  ونعين قيمة  $dy / dc$  عند هذه النقاط .  
بعدها نحسب قيمة  $\Gamma$  من المعادلة رقم (1) وترسم قيم  $\Gamma$  مع تراكيز محاليل الكحول  
الإيثيلي . نحسب قيمة  $\Gamma_{Lt}$  المحددة ونعين قيمة  $1 / \Gamma_{Lt}$  .

نعين قيمة  $1 / \Gamma_{Lt}$  لكل تركيز ومنها نجد قيمة المساحة لكل جزيئة  $A$  .

ثم نرسم المنحني البياني بين  $\pi$  و  $A$  حيث إن  $\pi$  هي ضغط السطح  
( المحلول  $\gamma - \gamma_{H_2O}$  ) . فإذا كانت القيم تتناسب بالمعادلة التالية :

$$\pi ( A - A_0 ) = kt \quad \text{فإن قيم } A_0 \text{ يمكن حسابها .}$$

## التجربة رقم ( ٥٤ )

### تعيين الوزن الجزيئي للبولىمر من قياس اللزوجة

النظرية :

نسبة لزوجة المحلول  $\eta$  المتكون من جزيئات البولىمر العالية غير الكروية إلى لزوجة المذيب  $\eta$  تتناسب مع الوزن الجزيئي للبولىمر  $M$  وتوضع بالمعادلة التالية :

$$\frac{(\eta / \eta^0) - 1}{c} = KM^a \quad \dots (1)$$

في هذه المعادلة  $K$  ثابت لأي نوع من البولىمر ، ولأي نوع من المذيب ولأية درجة حرارة .

هي الدالة للشكل الهندسي للجزيئة و  $c$  عدد جرامات البولىمر لكل 100 سم<sup>3</sup> من المحلول .

المصطلح  $1 - (\eta / \eta^0)$  يعرف باللزوجة النوعية  $\eta_{sp}$  ، ويمكن كتابة المعادلة رقم (1) بالشكل التالي :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = KM^a \quad \dots (2)$$

تستعمل هذه المعادلة فقط للمحاليل المخففة أي أقل من 1 بالمائة ، وأن المستقيم الناتج من الرسم البياني بين  $\eta_{sp} / c$  مع  $c$  يستكمل بمدة إلى التركيز الذي يساوي صفراً . قيمة الاستكمال تعرف باللزوجة الأصلية ( الذاتية )  $[\eta]$  أي إن :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad \dots (3)$$

لو غاريتم الدالة لو  $(\eta / \eta^0)$  تمتد متوالية إلى ما لا نهاية فإن الحد الثاني والأخير يعمل عندما يساوي التركيز صفراً كما هو موضح كالاتي :

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad \dots (4)$$

وكذلك :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad \dots (5)$$

نحصل على اللزوجة الأصلية ( الذاتية ) من تقاطع الرسم البياني بين  $\eta_{sp} / c$  أو  $(1/c) \ln (\eta / \eta_0)$  مع . والنتائج المضبوطة تؤخذ من قيم تقاطع كلا المنحنيين . قيمة  $[\eta]$  التي حصلنا عليها بهذه الطريقة نستعملها لتعيين الوزن الجزيئي للبوليمر باستعمال المعادلة التالية :

$$[\eta] = KM^a \quad \dots (6)$$

### الأدوات والكيمائيات :

جهاز لقياس اللزوجة من نوع أوستوالد ، ساعة توقيت ، منظم حراري في درجة 15°م بولي ستايرين وبردين .

### العملي :

عند قياس اللزوجة بواسطة جهاز أوستوالد .

نجد في هذه التجربة ، معادلة رقم (3) في تجربة رقم (4) نأخذ

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{dt}{d_0 t_0} \quad \text{الشكل التالي :}$$

حيث إن  $t$  ،  $t_0$  الوقت اللازم لجريان المحلول والمنيب على التوالي ،  $d$  ،  $d_0$  كثافة المحلول والمنيب النقي متساوية وتختزل المعادلة

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad \text{رقم (7) إلى :}$$

في هذه التجربة الخاصة يعين أولاً الوقت اللازم لجريان التولين النقي .

يحضر محلول متكون من 500 ملي جرام من البولي ستايرين في 25 سم<sup>3</sup> من التولين ( 2 جم لكل 100 سم<sup>3</sup> ) ويعين الوقت اللازم لجريان المحلول خلال

الجهاز . محاليل أخرى تحضر من تخفيف المحلول الأصلي . ويفضل تحضير تراكيز ، 0.4 , 0.8 , 1.2 و 1.6 جم من البولي ستايرين لكل 100 سم من التولوين . النتائج تسجل في جدول موضح بالشكل التالي :

$c$	$t$	$\frac{\eta}{\eta_o} = \frac{t}{t_o}$	$\frac{\eta}{\eta} - 1 = \eta_{sp}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$\frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta_o}$
-----	-----	---------------------------------------	-------------------------------------	-----------------------	---------------------------------------

لمحاليل البولي ستايرين في الطولوين عند درجة 25°م ، الثوابت في

المعادلة رقم (6) لها القيم التالية :  $K = 3.7 \times 10^{-4} = 0.62$





## المصطلحات العلمية

Absolute Error	خطأ مطلق
Activity	فعالية
Activity Coefficient	معامل الفعالية
Adsorption	امتزاز
Acid-base-titration	معايرة الحامض - القاعدة
Accuracy	دقة أو صواب
Aqueous Medium	وسط مائي
Analyte	المادة المطلوب تحليلها
Anode	أنود ( قضيب موجب )
Anion	آنيون ( أيون سالب )
Acidity	الحامضية
Acid	حامض
Acid-base indicator	دليل الحامض - القاعدة
Analysis	تحليل كيميائي
Analyst	المحلل
Analytical reactions	تفاعلات تحليلية
Alloy	سبيكة
Association	تجمع ( ترابط )
Average or mean	وسط حسابي أو معدل
Average deviation	متوسط الانحراف
Absorption	امتصاص

Adsorbed	ممتز
Agent	عامل
Alcohol	كحول
Alkaline	قلوي
Amorphous	لا بلوري
Amphoteric	متعدد
Anhydride	لا مائي ( بلا ماء )
Aqua Regia	الماء الملكي
Base	قاعدة
Back Titration	معايرة إرجاعية
Buffer Solution	محلول منظم
Buffer Capacity	سعة المنظم
Blank Solution	محلول صوري
Burette	سحاحة
Basicity	قاعدية
Basic	قاعدي
Beaker	كأس
Boiling Point	نقطة الغليان
Bond	رابطة
Confidence limit	حدود الثقة
Coefficient of variation	معامل التباين
Calculation	حسابات
Calomel electrode	قطب الكالوميل المرجعي

Cathod	قطب سالب
Cation	أيون موجب
Cell potential	جهد الخلية
Chemical-activity	الفعالية الكيميائية
Chemical analysis	التحليل الكيميائي
Chemical equilibrium	الاتزان الكيميائي
Common ion	أيون مشترك
Chelete	كليت ( مخلبي )
Chemical masking	الحجب ( المسك ) الكيميائي
Chelating agent	كاشف كليتي
Complexing agent	كاشف تعقيد
Chemist	كيميائي
Complex	معقد
Complex formation	تكوين معقد
Covalent Compound	مركب تساهمي
Current	تيار
Curve	منحنى
Constant	ثابت
Coordination	تناسق
Combustion	احتراق
Collector	مجمع
Concentration	تركيز
Catalyst	حفاز ( عامل مساعد )

Completeness	اكتمال
Calcination	نكليس
Catalysis	عملية الحفز
Catalytic	حفزي
Cation	أيون موجب ( كاتيون )
Chain	سلسلة
Charge	شحنة
Chromatography	كروماتوجرافيا
Cocrystallisation	تبلور مترافق
Colloidal	غروي
Colorimetric-method	الطريقة اللونية
Combination	اتحاد
Complex	معقد
Composition	تركيب
Concept	مفهوم
Condensation	تكثيف
Conductivity	توصيل
Coordination	تناسق
Covalent – bond	رابطة تكافؤية
Crystal	بلورة
Crystallization	تبلور
Direct Titration	تسحيح مباشر
Displacement titration	تسحيح بالإزاحة



Dielectric Constant	ثابت العزل الكهربائي
Degree of ionization	درجة التأين
Degree of Dissociation	درجة التفكك
Demas King	إزالة تأثير الحجب
Dilution	تخفيف
Digestion	هضم
Drying	تجفيف
Dipole moment	عزم ثنائي القطبية
Distilled water	ماء مقطر
Dessucator	مجفف
Determination	تعيين
Dissolution	انحلال ، إذابة
Determinate errors	أخطاء محدودة
Deviation	انحراف
Decomposition	تحلل ( تفكك )
Density	الكثافة
Detergent	منظف صناعي
Dielectric constant	ثابت العزل الكهربائي
Diluted	مجفف
Dimension	بعد
Dispersion	تشتت - تبده
Dislillation	تقطير
Donar	مانح

Dropper	قطارة
Error	خطأ
Electrochemistry	كيمياء كهربائية
Electro chemical cell	خلية كهروكيميائية
Equilibrium constant	ثابت الاتزان
Electrode	قطب
Equivalent weight	الوزن المكافئ
Equivalent point	نقطة التكافؤ
End point	نقطة النهاية
Electrolytic cell	خلية إلكتروليتيّة
Electrolysis	التحلل الكهربائي
Electrolyte	إلكتروليت
Element	عنصر
Equation	معادلة
Evaporation	تبخر
Endothermic reaction	تفاعل ماص للحرارة
Exothermic reaction	تفاعل باعث للحرارة
Effect	تأثير
Earth metal	فلز أرضي
Effective	فعال
Electrolysis	تحليل كهربائي
Electrolyte	محلول إلكتروليتي
Electronegativity	السالبية الكهربائية

Element	عنصر
Emulsion	مستحلب
Energy	طاقة
Excitation	إثارة
Extraction	استخلاص
Ferro -	أيون الحديد الثنائي
Factor	عامل
Ferri -	أيون الحديد الثلاثي
Filteration	ترشيح
Fractionation	تجزئ
Formula	صيغة
Fraction	جزء
Fusion	انصهار
Fluxes	الصهور
Fuse	صهيرة
Filter	ورقة ترشيح
Filterate	راشح
Formal	التركيز الفورمالي
Formation	تشكل
Formality	الفورمالية
Funnel	قمع
Furnace	فرن
Function	وظيفة

Group	مجموعة
Galvanometer	جلفانوميتر
Galvanic cell	خلية جلفانية
Glass electrode	قطب زجاجي
Grinding	طحن
Gram-atom	ذرة جرامية
Gram-equivalent	مكافئ جرايمي
Homogenous	متجانس
Hydration	تميو
Hyrolysis	تحلل مائي
Hydrogen electrode	قطب الهيدروجين
Heterogeneous	غير متجانس
Hevy metal	فلز ثقيل
Heterogeneous reaction	تفاعل غير متجانس
Hydrogen bond	رابطة هيدروجينية
Hardness	صلادة ( قساوة )
Hydrate	هيدرات
Hydrated	متميئ
Impurity	شائبة
Indicator	كاشف
Inert	خامل
Ion	أيون
Irreversible	لا عكسي

Initiate	يحث
Ionic strength	القوة الأيونية
Indirect titration	معايرة غير مباشر
Ionization	تأين
Ionization constant	ثابت التآين
Ignition	حرق
Indeterminate errors	أخطاء غير محدودة
Ionic reaction	تفاعل أيوني
Ionic equilibrium	اتزان أيوني
Ionic product of water	الحاصل الأيوني للماء
Indicator	دليل
Iodimetry	اليودية
Identification	تشخيص
Insoluble	غير ذائب
Instable	غير ثابت ، قابل للتفكك
Isomerism	مماثل
Ion-Exchange	تبادل أيوني
Ligand	مجموعة مرتبطة
Lechatelier principle	قاعدة ليوشاتلية
Law of mass action	قانون فعل الكتلة
Liebig method	طريقة ليبج
Lattice	شبكة
Moleuile	جزيء



Molarity	المولارية ( التركيز الجزئي الحجمي )
Molecular weight	الوزن الجزيئي
Mole fraction	الكسر المولي
Mono basic	أحادي القاعدية
Mono acidic	أحادي الحامضية
Motr method	طريقة مور
Mixed salt	ملح مختلط
Molality	المولالية ( التركيز الجزئي الوزني )
Millimole	ميلي مول
Milliequivalent	ميلي مكافئ
Masking agent	عامل حجب
Mixture	خليط أو مزيج
Method	طريقة
Mineral	معدن
Mode	منوال
Median	وسيط
Normality	عيارية
Neutralization	تعاادل
Nernst equation	معادلة نرنست
Non aqueous medium	وسط لا مائي
Oxide	أكسيد
Oxidation number	عدد التأكسد
Oxidizing agent	عامل مؤكسد

Oxidation-reduction titration	عايرة التأكسد – الاختزال
Organic reagent	كاشف عضوي
Oxidation-reduction potential	جهد التأكسد – الاختزال
Ores	خامات
Organic analysis	تحليل تشخيصية
Operative errors	أخطاء تشغيلية
Observed value	قيمة مرآية ( أو مقاسة )
Periodic	دوري
Peroxide	فوق الأكسيد
Pipette	ماصة
Precipitation Titration	معايرة ترسيبية
Potentiometer	مقياس فرق الجهد
Primary standard substance	مادة قياسية أولية
Poly dentate ligand	متعدد الكلاب
pH -	الدالة الهيدروجينية أو الحامضية
pH – meter	مقياس الدالة الهيدروجينية
Partial pressure	الضغط الجزئي
Precipitation	ترسيب
Phase	طور
Polarization	استقطاب
Polarity	قطبية
Process	عملية
Property	خاصية

Preparation	تحضير
Porce Liane	جفنة خزفية
Purification	تنقية
Pure	نقي
Principle	مبدأ
Pyrolysis	تخطيط حراري
P.p.m	جزء لكل مليون جزء
P,p.b	جزء لكل بليون جزء
Precipitating agent	عامل ترسيب
Precision	توافق
Personal errors	أخطاء شخصية
Qualitative analysis	تحليل وصفي
Quantitative analysis	تحليل كمي
Quantity	كمية
Redical	شق
Reactivity	فعالية
Rate	سرعة
Range	مدى
Relative standard deviation	انحراف قياس نسبي
Relative error	خطأ نسبي
Reaction	تفاعل
Reduction	اختزال
Reducing agent	عامل مختزل

Reversible	عكسي
Redox reaction	تفاعل تأكسد - اختزال
Reference electrode	قطب مرجع
Range	مدى
Reagent	كاشف
Result	نتيجة
Residue	المادة المتبقية
Resonance	طنين ( رنين )
Solution	محلول
Solvent	مذيب
Saturation	تشبع
Sample	عينة
Solute	مذاب
Solubility	الذوبانية
Solubility product	حاصل الذوبانية
Saturation	إشباع
Super saturation	فوق الإشباع
Separation	فصل
System	نظام
Secondary standard solution	محلول قياسي ثانوي
Stability constant	ثابت الاستقرار
Self-indicator	دليل ذاتي
Solution	محلول

Sample	عينة
Selective	انتقائي
Sensitive	حساس
Standard deviation	انحراف قياسي
Spin	عزم اللف الذاتي
Solvent	مذيب
Stable	مستقر
Substance	مادة
Surface	سطح
Suspension	عالق
Standard solution	محلول قياسي
Standardisation	معايرة
Standard electrode	قطب قياسي
Standard electrode Potential	جهد القطب القياسي
Stirring	تحريك ( تقليب )
Salt bridge	قنطرة ملحية
Spectrum	طيف
Stability	ثبات
Temperature	درجة الحرارة
Titration	عيارية
Titration Curve	منحنى المعايرة
Transformation	انتقال
Titer	معاير



Trace	آثار كميات متناهية في الصغر
Test solution	محلول اختبار
Trace analysis	تحليل كميات متناهية في الصغر
Titimetric analysis	تحليل عياري
Titrimetry	طريقة التحليل الكمي بالعيارية
Titrate	المادة المطلوب معايرتها
Titant	( محلول المعايرة )
True value	قيمة حقيقية
Vaporization	تبخر
Valency	تكافؤ
Volumetric analysis	تحليل حجمي
Volhard method	طريقة فولهارد
Volatile	متطاير
Volatilization	تطاير أو تبخير
Voltage	فولتية
Volume	حجم
Vapoure Pressure	ضغط البخار
Volumetric flask	قنينة حجمية
Volumetry	طريقة التحليل الحجمي
Variance	تباين



## بعض التحضيرات العملية

### • الأحماض المخففة:

العبارة

- ١- حمض الخليك: خفف 230 سم<sup>٣</sup> من الحمض المركز بالماء حتى اللتر .... 4 N
- ٢- حمض هيدروكلوريك: خفف 345 سم<sup>٣</sup> من الحمض المركز بالماء حتى اللتر ..... 4 N
- ٣- حمض النتريك: خفف 250 سم<sup>٣</sup> من الحمض المركز بالماء حتى اللتر .... 4 N
- ٤- حمض الكبريتيك: صب 112 سم<sup>٣</sup> من الحمض المركز بحذر وببطء ومع التحريك الدائم فوق 500 سم<sup>٣</sup> من الماء، برد وخفف بالماء حتى اللتر .... 4 N
- ٥- حمض الكبريتوز: حضر محلولاً مشبعاً في الماء (نسبة الحمض 6 - 7 % وزناً) ..... 0.3 N

### • أهم القواعد المستخدمة:

- ١- محلول النشادر المركز: الوزن النوعي للمحلول المتوافر تجارياً هو 0.88 جم/سم<sup>٣</sup> وهو يحوي حوالي 28% من وزنه نشادر NH<sub>3</sub> ..... 15 N  
وهناك محاليل وزنها النوعي 0.91 جم/سم<sup>٣</sup> وتحوي حوالي 25% من وزنها ..... 13.4 N
- ٢- محلول النشادر المخفف: خفف 270 سم<sup>٣</sup> من المحلول (ذي الوزن النوعي 0.91 جم/سم<sup>٣</sup>) بالماء حتى اللتر ..... 4 N
- ٣- محلول هيدروكسيد الصوديوم: أذب 160 جراماً من هيدروكسيد الصوديوم الصلب النقي في الماء، وخفف بالماء حتى اللتر . إذا كان الهيدروكسيد على شكل قضبان (تحتوي عادة حوالي 90% من NaOH) فاستعمل حوالي 180 جراماً بدلاً من 160 جراماً ..... 4 N
- ٤- محلول هيدروكسيد البوتاسيوم: أذب 112 جراماً من هيدروكسيد البوتاسيوم الصلب النقي في الماء، وخفف بالماء حتى اللتر . إذا كان الهيدروكسيد على شكل قضبان (تحتوي عادة حوالي 90% من KOH) فاستعمل 125 جراماً بدلاً من 112 جراماً ..... 2 N
- ٥- محلول هيدروكسيد الكالسيوم (ماء الجير) : رج 70 جراماً من هيدروكسيد الكالسيوم في لتر من الماء، ثم رشح المحلول المشبع واحفظه من تأثر CO<sub>2</sub> الموجود في الهواء ..... 0.04 N

- ٦- محلول هيدروكسيد الباريوم: رج 70 جرامًا من هيدروكسيد الباريوم المبلور  $Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$  في لتر من الماء ، رشح المحلول المشبع واحفظه من تأثير  $CO_2$  الموجود في الهواء.....  
0.4 N .....  
• أهم الأملاح المستخدمة:
- ١- خلاص الأمونيوم  $CH_3COONH_4$  (الوزن الجزيئي 77 )  
أذب 231 جرامًا من الملح في لتر من الماء.....  
3 N .....  
٢- كربونات الأمونيوم:  
الملح التجاري ، وهو مزيج من  $NH_4CO_3$  و  $NH_4HCO_3$   
أذب 160 جرامًا من الملح في مزيج مؤلف من 140 سم<sup>٣</sup> من محلول  
النشادر المركز و 860 سم<sup>٣</sup> من الماء .....  
4 N .....  
٣- كلوريد الأمونيوم  $NH_4Cl$  (الوزن الجزيئي 53.5)  
أذب 270 جرامًا من الملح في لتر من الماء.....  
5 N .....  
٤- نترات الأمونيوم  $NH_4NO_3$  (الوزن الجزيئي 80)  
أذب 80 جرامًا من الملح في لتر من الماء.....  
1 N .....  
٥- أكسالات الأمونيوم  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$  (الوزن الجزيئي 142)  
أذب 71 جرامًا من الملح في لتر من الماء.....  
0.5 N .....  
٦- كبريتات الأمونيوم  $(NH_4)_2SO_4$  (الوزن الجزيئي 132 )  
أذب 132 جرامًا من الملح في لتر من الماء.....  
2 N .....  
٧ - ثيوسيانات الأمونيوم  $NH_4SCN$  (الوزن الجزيئي 76)  
أذب 38 جرامًا من الملح في لتر من الماء.....  
0.5 N .....  
٨- محلول كبريتيد الأمونيوم الأصفر  $(NH_4)_2S_x$   
يستعمل المحلول المتوافر تجاريًا، وعند الرغبة يمكن تحضيره كما يلي:  
أشبع 150 سم<sup>٣</sup> من محلول النشادر المركز بواسطة  $H_2S$  مع المحافظة  
على بقاء المحلول باردًا . أضف عشرة جرامات من زهر الكبريت  
250 سم<sup>٣</sup> من محلول النشادر المركز ورج حتى ذوبان الكبريت ثم خفف  
حتى اللتر .....  
6 N .....  
٩- محلول بيكبريتيد الأمونيوم عديم اللون  $NH_4HS$   
أشبع 200 سم<sup>٣</sup> من محلول النشادر المركز بماء مبلّج بواسطة  
 $H_2S$  ، أذف 200 سم<sup>٣</sup> أخرى من محلول النشادر المركز وخفف حتى  
التر ، يحضر هذا المحلول عند الحاجة.....  
6 N .....

- ١٠- كلوريد الباريوم  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (الوزن الجزيئي 244)  
أذب 61 جرامًا من الملح في لتر من الماء..... 0.5 N
- ١١- كلوريد الكالسيوم  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (الوزن الجزيئي 219)  
أذب 55 جرامًا من الملح المتميئ في لتر من الماء..... 0.5 N
- ١٢- كبريتات الكالسيوم  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (الوزن الجزيئي 172)  
رج 20 جرامًا من الملح في لتر من الماء. رشح المحلول المشبع بعد  
بضع ساعات..... 0.03 N
- ١٣- نترات الكوبلت  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (الوزن الجزيئي 291)  
أذب 44 جرامًا من الملح في لتر من الماء..... 0.03 N
- ١٤- كبريتات النحاس  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (الوزن الجزيئي 249.5)  
أذب 125 جرامًا من الملح في لتر من الماء يحوي 3 سم<sup>3</sup> من حمض  
الكبريتيك المركز (كمؤكسد)..... 0.5 N
- ١٥- كلوريد الحديد الثلاثي  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (الوزن الجزيئي 370)  
أذب 135 جرامًا من الملح المتميئ في لتر من الماء يحوي 20 سم<sup>3</sup> من  
حمض الهيدروكلوريك المركز (كمؤكسد)..... 0.5 N
- ١٦- كبريتات الحديد الثنائي  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (الوزن الجزيئي 277)  
أذب 140 جرامًا من الملح في لتر من الماء يحوي 7 سم<sup>3</sup> من حمض  
الكبريتيك المركز (كمختزل)..... 0.5 N
- ١٧- خلاص الرصاص  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (الوزن الجزيئي 379)  
أذب 95 جرامًا من الملح في لتر من الماء..... 0.5 N
- ١٨- كبريتات المغنسيوم  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (الوزن الجزيئي 246)  
أذب 62 جرامًا من الملح في لتر من الماء..... 0.5 N
- ١٩- كلوريد الزئبق  $\text{HgCl}_2$  (الوزن الجزيئي 272)  
أذب 27 جرامًا من الملح في لتر من الماء..... 0.5 N
- ٢٠- كرومات البوتاسيوم  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (الوزن الجزيئي 194)  
أذب 49 جرامًا من الملح في لتر من الماء (كمرسب)..... 0.5 N



- ٢١ - سيانيد البوتاسيوم KCN (الوزن الجزيئي 65)  
أذب 32.5 جرامًا من الملح في لتر من الماء (سام جدًا) ..... 0.5 N
- ٢٢ - حديد ثلاثي سيانيد البوتاسيوم (فري)  $K_3[Fe(CN)_6]$   
(الوزن الجزيئي 329)  
أذب 56 جرامًا من الملح في لتر من الماء . يتفكك هذا المحلول بسرعة مع الزمن؛ ولذا يفضل دومًا تحضيره لفترة قصيرة فقط كما يفضل غسل البلورات بقليل من الماء قبل إذابتها (كمرسب) ..... 0.5 N
- ٢٣ - حديد ثنائي سيانيد البوتاسيوم  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$   
(الوزن الجزيئي 422)  
أذب 53 جرامًا من الملح في لتر من الماء وأضف إليه قطعة صغيرة من الحديد اللامع لمنع أكسدته ..... 0.5 N
- ٢٤ - يوديد البوتاسيوم KI (الوزن الجزيئي 166)  
أذب 83 جرامًا من الملح في لتر من الماء ..... 0.5 N
- ٢٥ - برمنجنات البوتاسيوم  $KMnO_4$  (الوزن الجزيئي 316)  
أذب 32 جرامًا من الملح في لتر من الماء، رشح المحلول عبر ليف زجاجي (كمؤكسد) ..... 0.1 N
- ٢٦ - ثيوسيانات البوتاسيوم KSCN (الوزن الجزيئي 97)  
أذب 49 جرامًا من الملح في لتر من الماء ..... 0.5 N
- ٢٧ - نترات الفضة  $AgNO_3$  (الوزن الجزيئي 170)  
أذب 17 جرامًا من الملح في لتر من الماء ..... 0.1 N
- ٢٨ - كبريتات الفضة  $Ag_2SO_4$  (الوزن الجزيئي 312)  
أذب 8 جرامات من الملح في لتر من الماء . هذا الملح مشبع تقريبًا ..... 0.05 N
- ٢٩ - خلات الصوديوم  $CH_3COONa \cdot 3 H_2O$  (الوزن الجزيئي 136)  
أذب 408 جرامات من الملح المبلور في لتر من الماء ..... 3 N
- ٣٠ - كربونات الصوديوم  $Na_2 CO_3 \cdot 10H_2O$  (الوزن الجزيئي 286)  
أذب 430 جرامًا من الملح في لتر من الماء ..... 3 N

٣١- فوسفات الصوديوم الثنائية  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (الوزن الجزيئي 358)

أذب 120 جرامًا من الملح في لتر من الماء ..... N

٣٢- كلوريد القصدير الثنائي  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (الوزن الجزيئي 226)

أذب 56 جرامًا من الملح في 100 سم<sup>٣</sup> من حمض HCl المركز وخفف

بالماء حتى اللتر، ضع بضع قطع من القصدير في القنينة لمنع الأكسدة .... 0.25 N

٣٣- نترات الزنك  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (الوزن الجزيئي 297)

أذب 75 جرامًا من الملح في لتر من الماء ..... 0.5 N

• أهم الكواشف الخاصة:

١- ماء الكلور ( $\text{Cl}_2$ ) : (الوزن الجزيئي 71)

أشبع 250 سم<sup>٣</sup> من الماء بغاز الكلور. يحضر الكلور بتأثير HCl المركز على برمنجنات البوتاسيوم. يحوي المحلول 6.5 جرام من الكلور في اللتر، وللمحافظة عليه يوضع في زجاجة ملونة. يفضل تحضير ماء الكلور مرة على الأقل كل شهر، وذلك لفساد جزء كبير من كلوره.

٢- ماء البروم: (الوزن الجزيئي 160)

يحضر محلول مائي مشبع منه برج 35 جرامًا أو 11 سم<sup>٣</sup> من سائل البروم في لتر من الماء. ثم تضاف كمية زائدة من البروم عند اللزوم للتأكد من وجوده بزيادة قليلة.

٣- محلول اليود: (الوزن الجزيئي 258)

أذب 12.7 جرامًا من اليود في محلول ناتج عن إذابة 20 جرامًا من KI النقي في 30 سم<sup>٣</sup> ماء ثم خفف بالماء حتى اللتر.

٤- محلول كبريتيد الهيدروجين: (الوزن الجزيئي 34)

أشبع 250 سم<sup>٣</sup> من الماء بغاز  $\text{H}_2\text{S}$  يحوي هذا الغاز المحلول 4.2 جرام تقريبًا من  $\text{H}_2\text{S}$  في اللتر.

٥- كاشف دي ميثيل جليوكزيم:

أذب جرامًا واحدًا من دي ميثيل جليوكزيم في 100 سم<sup>٣</sup> من الكحول (95%) كحول إيثيلي).

## ٦- محلول فهلنج Fehling's Solution :

يتألف محلول فهلنج من محلولين A, B.

(أ) لتحضير المحلول (A) الأزرق:

أذب 69 جرامًا من كبريتات النحاس النقية الخماسية  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  في الماء وخفف حتى اللتر وأضف إليه نقطة من حمض الكبريتيك لمنع ترسب كبريتات النحاس الأساسية بالتحلل المائي.

(ب) لتحضير المحلول (B) لا لون له:

أذب 350 جرامًا من طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم (ملح روشل) و 100 جرام من هيدروكسيد الصوديوم في الماء وخفف بالماء حتى اللتر.

يتفكك محلول فهلنج (في حالة خلط المحلولين A و B معًا) مع الزمن، ولذا يحضر قبل الاستعمال مباشرة بخلط حجمين متساويين من المحلولين السابقين.

## ٧- محلول فوق أكسيد الهيدروجين :

يستعمل - عادة - المحلول ذو القوة 10 (3%) أو 20 (6%) وهناك محاليل قوتها 40 أو 100 .

## ٨- محلول النشا:

يخلط جيدًا حوالي جرام واحد من النشا الذواب مع حوالي 10 سم<sup>3</sup> من الماء البارد حتى الحصول على عجينة رقيقة القوام.

يضاف المعلق الناتج إلى حوالي 100 سم<sup>3</sup> من الماء في حالة الغليان مع التحريك الجيد خلال الإضافة.

يغلى الناتج حتى الحصول على محلول رائق (حوالي خمس دقائق).

لحفظ المحلول يضاف إليه - وهو يغلي - بلورة صغيرة من يوديد الزئبق  $\text{HgI}_2$  (أو حوالي جرام واحد من يوديد البوتاسيوم KI مع بضع نقاط من الكلوروفورم) يمكن استعمال محلول النشا المحضر بهذه الطريقة مدة ثلاثة أشهر تقريبًا.

جدول رقم (١)

الأوزان الذرية

الوزن الجزيئي	الوزن الذري	الرمز	
227	89	Ac	أكتينيوم
26.9815	13	Al	ألومنيوم
[243]	95	Am	أمريسيوم
121.75	51	Ab	أنثيمون
39.948	18	Ar	أرجون
74.9216	33	As	الزرنيخ
[210]	85	At	أستاتين
137.34	56	Ba	باريوم
[249]	97	Bk	بركليوم
9.0122	4	Be	بيريليوم
208.980	83	Bi	بزموت
10.811	5	B	بورون
79.909	35	Br	بروم
112.40	48	Cd	كادميوم
40.08	20	Ca	كالسيوم
[251]	98	Cf	كاليفورنيوم
12.01115	6	C	كربون
140.12	58	Ce	سيريوم
132.905	55	Cs	سيزيوم
35.453	17	Cl	كلور
51.996	24	Cr	كروم
58.9332	27	Co	كوبالت
63.54	29	Cu	نحاس



Curium	کوریم	Cm	96	[247]
Dysprosium	دیسپروزیوم	Dy	66	162.50
Einsteinium	آینشتینوم	Es	99	[254]
Erbium	اربیوم	Er	68	167.26
Europium	یروپیوم	Eu	63	151.96
Fermium	فرمیوم	Fm	100	[253]
Fluorine	فلور	F	9	18.9984
Francium	فرانسیوم	Fr	87	[223]
Gadolinium	جادولینیوم	Gd	64	157.25
Gallium	گالیوم	Ga	31	69.72
Germanium	جرمانیوم	Ge	32	72.59
Gold	ذهب	Au	79	196.967
Hafnium	ہافنیوم	Hf	72	178.49
Hahnium	ہاہینیوم	Ha	105	[260]
Helium	ہیلیم	He	2	4.0026
Holmium	ہولمیوم	Ho	67	164.930
Hydrogen	ہیدروجن	H	1	1.00797
Indium	اینڈیم	In	49	114.82
Iodine	یود	I	53	126.9044
Iridium	ایریدیوم	Ir	77	192.2
Iron	حید	Fe	26	55.847
Krypton	کریپٹون	Kr	36	83.80
Kurchatovium	کورشتوفیوم	Ku	104	[257]
Lanthnum	لانٹانوم	La	57	138.91
Lawrencium	لورنسیوم	Lw	103	[257]
Lead	رصاص	Pb	82	207.19
Lithium	لیتیوم	Li	3	6.939
Litetium	لوتیتیوم	Lu	71	147.97



Magnesium	مغنسيوم	Mg	12	24.312
Manganese	منجنيز	Mn	25	54.9380
Mendelevium	مندلفيوم	Md	101	[256]
Mercury	زئبق	Hg	80	200.59
Molybdenum	موليبدينم	Mo	42	95.94
Neodymium	نيودينيوم	Nd	60	144.24
Neon	نيون	Ne	10	20.183
Neptunium	نبتونيوم	Np	93	[237]
Nickel	نيكل	Ni	28	58.71
Niobium	نيوبيوم	Nb	41	92.906
Nitrogen	نيتروجين	N	7	14.0067
Nobelium	نوبليوم	No	102	[253]
Osmium	اوزميوم	Os	76	190.2
Oxygen	أكسجين	O	8	15.9994
Palladium	بالاديوم	Pd	46	106.4
Phosphorus	فوسفور	P	15	30.9738
Platinum	بلاتين	Pt	78	195.09
Plutonium	بلوتونيوم	Pu	94	[242]
Polonium	بولونيوم	Po	84	210
Potassium	بوتاسيوم	K	19	39.102
Praseodymium	براسودينيوم	Pr	59	140.907
Promethium	بروميثيوم	Pm	61	[145]
Protactinium	بروتكتينيوم	Pa	91	231
Radium	راديوم	Ra	88	226.05
Radon	رادون	Rn	86	222
Rhenium	رنيوم	Re	75	186.2
Rhodium	روديوم	Rh	45	102.905
Rubidium	روبيديوم	Rb	37	85.47

Ruthenium	روثينيوم	Ru	44	101.07
Samarium	ساماريوم	Sm	62	150.35
Scandium	سكانديوم	Sc	21	44.956
Selenium	سيلينيوم	Se	34	78.96
Silicon	سيليكون	Si	14	28.086
Silver	فضة	Ag	47	107.870
Sodium	صوديوم	Na	11	22.9898
Strontium	سترونتيوم	Sr	38	87.62
Sulfur	كبريت	S	16	32.064
Tantalum	تنتاليوم	Ta	73	180.948
Technetium	تكنيتيوم	Tc	43	[99]
Tellurium	تلوريوم	Te	52	127.60
Terbium	تربيوم	Tb	65	158.924
Thallium	ثاليوم	Tl	81	204.37
Thorium	ثوريوم	Th	90	232.038
Thulium	ثوليوم	Tm	69	168.934
Tin	قصدير	Sn	50	118.69
Titanium	تيتانيوم	Ti	22	47.90
Tungsten	تنجستن	W	74	183.85
Uranium	يورانيوم	U	92	238.03
Vanadium	فاناديوم	V	23	50.942
Xenon	زينون	Xe	54	131.30
Ytterbium	يتربيوم	Yb	70	173.04
Yttrium	يتريوم	Y	39	88.905
Zinc	زنك	Zn	30	65.37
Zirconium	زيركونيوم	Zr	40	91.22

**جدول رقم (٢)**  
**خواص بعض الأحماض والقواعد**

المادة	الصيغة	الوزن المكافئ	النسبة الوزنية	الكثافة	العيارية تقريباً
حمض الخليك	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	60.05	99.5	1.05	17.5
حمض الهيدروكلوريك	$\text{HCl}$	36.47	35	1.18	11
حمض الهيدروفلوريك	$\text{HF}$	20.01	46	1.15	26.5
حمض النيتريك	$\text{HNO}_3$	63.02	70-71	1.42	16
حمض الأكساليك	$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63.03	-	-	-
حمض الكبريتيك	$\text{H}_2\text{SO}_4$	49.04	96	1.84	36
حمض البيركلوريك	$\text{HClO}_4$	100.47	70	1.66	11.6
حمض الفوسفوريك	$\text{H}_3\text{PO}_4$	32.67	85	1.69	44
الأمونيا	$\text{NH}_4$	17.03	27	0.88	14.3
هيدروكسيد البوتاسيوم	$\text{KOH}$	56.11	-	-	-
هيدروكسيد الصوديوم	$\text{NaOH}$	40.01	-	-	-

**جدول رقم (٣)**  
**وحدات النظام العالي الأساسية**  
**Basic SI Units**

الكمية الفيزيائية	اسم الوحدة	رمز الوحدة
الطول	المتر	m
الكتلة	الكيلو جرام	Kg
الزمن	الثانية	S
التيار الكهربائي	الأمبير	A
درجة الحرارة في الديناميكا الحرارية	كلفن	K
كمية المادة	المول	mol

**جدول رقم (٤)**  
**وحدات مستنبطة من الوحدات الأساسية**

**Derived SI Units**

الكمية الفيزيائية	اسم الوحدة (الاسم الخاص ورمزه)	رمز الوحدة
المساحة	متر مربع	$m^2$
الحجم	متر مكعب	$m^3$
الكثافة	كيلو جرام لكل متر مكعب	$kg.m^3$
السرعة	متر لكل ثانية	$m.s^{-1}$
العجلة	متر لكل ثانية تربيع	$m.s^{-2}$
القوة	نيوتن (N)	$Kg.m.s^{-2} = J.m^{-1}$
الضغط	نيوتن لكل متر مربع	$N.m^{-2}$
الطاقة	جول (J)	$kg.m^2.s^{-2} = N.m$
القدرة (قوة كهربية)	وات (W)	$kg.m^2.s^{-3} = J.s^{-1}$
الشحنة الكهربائية	كولوم (C)	A.S
فرق الجهد الكهربائي	فولت (V)	$kg.m^2.s^{-3}.A^{-1} = J.A^{-1}.s^{-1}$
المقاومة الكهربائية	أوم ( $\Omega$ )	$kg.m^2.s^{-3}.A^{-2} = V.A^{-1}$
السعة الكهربائية	فاراد (F)	$A^2.S^4.kg^{-1}.m^{-2} = A.S.V^{-1}$

**جدول رقم (٥)**  
**خواص بعض الأحماض والقواعد**

المضاعفات	الرمز	المقطع	المضاعفات	الرمز	المقطع
10	da	ديكا	$10^{-1}$	d	ديسي
$10^2$	h	هكتا	$10^{-2}$	c	سنتي
$10^3$	k	كيلو	$10^{-3}$	m	ميلي
$10^6$	M	ميجا	$10^{-6}$	$\mu$	ميكرو
$10^9$	G	جيجا	$10^{-9}$	n	نانو
$10^{12}$	T	تيرا	$10^{-12}$	p	بيكو
$10^{15}$	P	بيتا	$10^{-15}$	f	فيمتو
$10^{18}$	E	إكسا	$10^{-18}$	a	أتو

**جدول رقم (٦)**  
**معاملات التحويل**

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
$1 \text{ Liter} = 10^{-3} \text{ m}^3$
$1 \text{ atm} = 101.325 \text{ N. m}^{-2}$
$0^\circ \text{C} = 273.15^\circ \text{K}$
$1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$
$1 \text{ Cal} = 4.1840 \text{ J}$
$1 \text{ eV} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}$
$h\nu = 1.9865 \times 10^{-23} \text{ J.cm}$



**جدول رقم (٧)**  
**قيم الثوابت الأساسية**

اسم الثابت	الرمز	قيمة الثابت
سرعة الضوء	c	$2.997925 \times 10^{10}$ cm/s
		$2.997925 \times 10^8$ m/s
ثابت بلانك	h	$6.6262 \times 10^{-27}$ erg.s
		$6.6262 \times 10^{-34}$ J.s
ثابت بولتزمان	k	$1.38062 \times 10^{-16}$ erg/abs.erg k <sup>-1</sup>
		$1.38062 \times 10^{-16}$ erg/abs.erg k <sup>-1</sup>
شحنة الإلكترون	e	$4.80325 \times 10^{10}$ esu.
		$1.60219 \times 10^{-19}$ Coloumb
عدد أفوجادرو	N <sub>A</sub>	$6.022169 \times 10^{23}$ molecules/mol
الثابت العام للغازات	R	$82.055$ cm <sup>3</sup> .atm/abs.mol.
		$0.082054$ Latm/abc.mol
		$8.3134$ J/abc.mol
		$1.9872$ Cal/abc.mol
ثابت فاراداي	F	$9.64867 \times 10^4$ abs. Coloumb/Eg.wt.
إلكترون فولت	EV	$2.3060 \times 10^4$ Cal/mol

**جدول رقم (٨)**  
**بعض الكميات الفيزيائية**

الكمية الفيزيائية	الرمز	اسم للوحدة	رمز الوحدة
الطول	$\ell$	متر	m
الكتلة	M	كيلو جرام	kg
الزمن	t	ثانية	s
التيار الكهربائي	I	أمبير	A
درجة الحرارة الترموديناميكية	T	كلفن	k
كمية المادة	n	مول	mol
شدة الاستضاءة	$I_v$	كانديلا	cd
القوة	F	نيوتن	$n = \text{kg m s}^{-2}$
الضغط	P	.....	$\text{Nm}^{-2} = \text{kg m}^{-1} \text{S}^{-2}$
الطاقة	H,U,E	جول	$J = \text{Nm} = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$
الأنثروبي	S	.....	$\text{J K}^{-1}$
السرعة	Dc/dt	.....	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
ثابت السرعة	$K_r$	.....	$\text{m}^{3n} \text{mol}^{-n} \text{s}^{-1}$
طاقة التنشيط	$E^0$	.....	$\text{J mol}^{-1}$
سرعة التصادم	Z	.....	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$
منتج الكم	q v	.....	ليس له وحدة
التردد		هرتز	$\text{s}^{-1}$

جدول رقم (٩)

اللوغاريتمات

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0654	0682	0719	0755
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106
13	1139	1174	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529
18	2553	2577	2601	2625	4648	2672	2695	2718	2742	2765
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598
23	4617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3929	6345	3962
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298
27	4314	4330	4364	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4465
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670
37	5682	5694	8705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010



	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117
41	3128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618
46	6628	4437	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803
48	6812	6821	6930	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893
49	6902	6911	6920	6828	6867	4946	6955	6964	6972	6981
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152
52	7160	6178	7177	7185	7193	7202	7210	7281	7226	7235
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396
55	7404	7412	7419	7427	7453	7443	7451	7459	7466	9474
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627
58	7634	7642	7694	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7893	7864
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8289
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8367	8328
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	5800	8506
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627
73	8633	8639	8645	8651	8579	8663	8669	8675	8681	8686
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	9865	8971
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079
81	9085	9090	9096	9101	9016	9112	9117	9122	9128	9133
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9298
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538
90	9592	9574	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9757
94	9731	9736	9741	9755	9750	9754	9759	9763	9768	9773
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996



## المراجع

- ١- (( أسس الكيمياء الفيزياء )) أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٤ م .
- ٢- (( الكيمياء الحركية والكهربية )) أ.د. محمد مجدي واصل - دار النشر للجامعات - القاهرة ٢٠٠٣ .
- ٣- (( أسس الكيمياء الغروية )) أ.د. محمد مجدي واصل - مجموعة النيل العربية - القاهرة ٢٠٠٦ .
- ٤- (( أسس الكيمياء التحليلية )) أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٥ .
- ٥- (( كيمياء البوليمرات )) أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٥ .
- ٦- (( أمثلة وأسئلة في الكيمياء الفيزيائية )) أ.د. محمد مجدي واصل - مجموعة النيل العربية - القاهرة ٢٠٠٦ .
- ٧- (( أسس الكيمياء الصناعية )) أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٤ .
- ٨- (( كيمياء الحفز والسطوح )) أ.د. محمد مجدي واصل - دار النشر للجامعات - القاهرة ٢٠٠٤ .
- ٩- (( أساسيات الكيمياء العامة )) د. سمير المدني - دار الفجر للنشر والتوزيع - ١٩٩٧ م .

١٠- (( مبادئ الكيمياء العامة )) أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٤ .

١١- (( تجارب في الكيمياء غير العضوية والتحليلية والفيزيائية )) أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٤ .

١٢- (( أسس الكيمياء غير العضوية )) أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٥ .

١٣- (( أسس الكيمياء الإشعاعية )) أ.د. محمد مجدي واصل - دار طيبة للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٧ .

١٤- (( أسس الكيمياء الكهربائية )) أ.د. محمد مجدي واصل - دار طيبة للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٧ .

١٥- (( أساسيات الكيمياء الفيزيائية العامة )) أ.د. محمد مجدي واصل - الدار العالمية للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٧ .

١٦- (( الحرارة والديناميكا الحرارية )) مارك د. زيمانكسي - دار ماكجروهيل للنشر ١٩٨١ .

١٧ (( أسس كيمياء السطوح )) أ.د. محمد مجدي واصل - الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي - القاهرة ٢٠٠٧ .

١٨- (( مبادئ الكيمياء الحفزية )) أ.د. محمد مجدي واصل - الأكاديمية الحديثة للكتاب الجامعي - القاهرة ٢٠٠٧ .

١٩- (( أمثلة وأسئلة في الكيمياء التحليلية )) أ.د. محمد مجدي واصل - مكتبة دار المعرفة - القاهرة ٢٠٠٧ .

٢٠- (( أمثلة وأسئلة في الكيمياء العامة )) أ.د. محمد مجدي واصل - مكتبة دار المعرفة - القاهرة ٢٠٠٧ .

٢١- (( التجارب العملية في الكيمياء التحليلية )) أ.د. حسن بن محمد السويدان - النشر العلمي والمطابع - جامعة الملك سعود ٢٠٠٦ .

٢٢- (( أسس الكيمياء الحركية )) أ.د. محمد مجدي واصل - دار طبية للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٦ .

٢٣- ((الكيمياء التحليلية الحجمية والوزنية )) أ.د. محمد مجدي واصل - مكتبة ابن سينا للطبع والنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٧ .

٢٤- (( أساسيات كيمياء العناصر )) أ.د. محمد مجدي واصل - دار طبية للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٦ .

٢٥- (( قاموس المصطلحات الكيميائية )) أ.د. محمد مجدي واصل - دار الفجر للنشر والتوزيع - القاهرة ٢٠٠٧ .



## المحتويات

الإهداء .....	٣
المقدمة .....	٥
تعيين الوزن الجزيئي باستخدام معادلة فان درفالز .....	٧
تعيين كثافة السائل كدالة لدرجة الحرارة .....	٩
تعيين الانكسار المولي .....	١٢
تعيين اللزوجة كدالة لدرجة الحرارة .....	١٤
تعيين حرارة التعادل .....	١٧
تعيين حرارة الانتقال .....	٢٠
تعيين حرارة التبخر .....	٢١
تعيين الضغط البخاري لسائل كدالة لدرجة الحرارة .....	٢٣
تعيين حرارة المحلول من النوبانية .....	٢٥
تعيين حرارة الاحتراق .....	٢٧
تعيين ثابت الاتزان بطريقة الانتشار .....	٣٠
تعيين الوزن الجزيئي لسائل بواسطة التقطير البخاري .....	٣٢
تعيين مخطط الطور للأنظمة الثنائية .....	٣٤



٣٦	تعيين مدى تغير قابلية الامتزاج مع درجة الحرارة .....
٣٧	تعيين مخطط نظام ثلاثي ( بنزين - حامض الخليك - ماء ) ....
٣٩	تعيين التحليل الحراري للهيدرات بطريقة المزدوج التفاضلي .....
٤١	تعيين درجة الحرارة الانتقالية بطريقة الذوبان .....
٤٣	تحقيق قانون لامبرت - بير .....
٤٥	تعيين تركيب الأيونات المعقدة في المحاليل .....
٤٨	تعيين ثابت السرعة بطريقة المعايرة .....
٥١	تعيين مدى تغير ثابت السرعة مع تركيز العامل المساعد بطريقة الاستقطاب .....
٥٤	تعيين ثابت السرعة بطريقة توليد الغاز .....
٥٧	تعيين ثابت السرعة بطريقة قياس التوصيل .....
٥٩	تعيين تأثير التغير في درجة الحرارة على سرعة التفاعل .....
٦٣	تعيين رتبة التفاعل .....
٦٥	تعيين الشد السطحي باستعمال مقياس التوتر السطحي .....
٦٨	تعيين التوتر السطحي البيني (بطريقة الحقنة المايكرومترية) .....
٧١	تعيين تغير الشد السطحي لسائل مع درجة الحرارة .....
٧٥	تعيين الامتزاز بطريقة الامتزاز الأيزوثيرمي .....
٧٩	تعيين تغير التوصيل الكهربائي مع التركيز للالكتروليتات القوية والضعيفة .....
٨٣	تعيين التوصيل الكهربائي في معايرة خليط حمضي .....

٨٥ .....	تعيين قابلية الذوبان بمقياس الموصلية
٨٧ .....	تعيين أعداد النقل الأيوني بطريقة هتروف
٩٠ .....	تعيين ثابت التفكك لحامض ضعيف وذلك بطريقة e.m.f التقريبية
٩٤ .....	تعيين ثابت التفكك لحامض ضعيف وذلك بطريقة قياس التوصيل
٩٦ .....	تعيين ثابت التميؤ بطريقة قياس الموصلية
٩٨ .....	تعيين جهد القطب القياسي للزنك والنحاس
١٠٢ .....	تعيين خلايا التركيز
١٠٥ .....	تعيين قابلية الذوبانية من قياسات القوة الدافعية الكهربائية
١٠٨ .....	تعيين قطب الهيدروكينين المرجع
١١٠ .....	تعيين منحنى الدالة الحامضية pH للمعايرة
١١٣ .....	تعيين فرق الجهد وتحديد نقطة تعادل الكاشف
١١٦ .....	تعيين معادلة نرنست بواسطة المعايرة بقياس فرق الجهد
١١٩ .....	تعيين دوال الديناميكا الحرارية للخلية
١٢٣ .....	تعيين نصف قطر الجزيئة من قياسات اللزوجة
١٢٥ .....	تعيين معامل الفعالية بطريقة القوة الدافعة الكهربائية
١٢٩ .....	إيجاد مخطط الصنف للنظام الثلاثي المتكون من مادتين صلبتين ومادة سائلة
١٣٣ .....	تعيين تغير ثابت السرعة مع تركيز العامل المساعد
١٣٦ .....	تعيين ثابت السرعة بطريقة قياس التيار

١٤٠.....	تعيين ثابت السرعة بواسطة فرق الجهد
١٤٣.....	تعيين ثابت السرعة بطريقة قياس الاستقطاب
١٤٩.....	تعيين امدصاص الغازات بطريقة ميزان ماكين وياكر
١٥٣.....	تعيين العلاقة بين الشد السطحي والتركيز للمحاليل
١٥٥.....	تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر من قياس اللزوجة
١٥٩.....	المصطلحات
١٧٥.....	الملاحق
١٩٣.....	المراجع
٢٠٠.....	المحتويات





## هذا الكتاب

تعد الكيمياء الفيزيائية أحد أهم فروع الكيمياء ، وذلك لتنوع تطبيقاتها في المجالات المختلفة ذات الأهمية البالغة من النواحي العلمية والعملية .. وإجراء تجارب في الكيمياء الفيزيائية يحتاج إلى طرق مدروسة للتوصل إلى الهدف المنشود .

وبالرغم من ظهور عدد من الكتب في الكيمياء الفيزيائية ، إلا أن وجود مراجع بالمكتبة العربية في التجارب العملية يعد نادرًا ؛ لذا فإن وجود مرجع باللغة العربية في هذا المجال أصبح طلبًا ملحًا؛ حتى يتمكن الطالب والباحث العربي من التحصيل، والتدريب العملي الجيد والسهل ، ومتابعة كل ما يستجد في هذا المجال باللغة العربية .

وكتاب " الكيمياء الفيزيائية العملية " - الذي بين أيدينا - يتناول بالشرح أكثر من خمسين تجربة عملية بصورة علمية سهلة، مع توضيح النظرية الأساسية التي يتم إجراء التجربة من أجلها، وكذلك القواعد العامة لإجراء التجارب العملية لجميع الدارسين للكيمياء الفيزيائية العملية.

كما يشتمل هذا الكتاب على العديد من التجارب في معظم مجالات الكيمياء الفيزيائية، مثل: الحركية الكيميائية، وكيمياء السطوح، وكيمياء المحاليل، وقاعدة الصنف، والكيمياء الحفزية، والكيمياء الضوئية، والكيمياء الغروية، والكيمياء الحرارية وغير ذلك .

وأسأل الله عز وجل أن أكون قد وفقت ، وأن ينتفع بهذا الجهد الرواد الطلاب والدارسين والباحثين، والعاملين في مجال الصناعات الكيميائية تعتمد على الكيمياء الفيزيائية.

المؤلف

دار النشر للجامعات

ص.ب ( ١٣٠ ) محمد فريد القاهرة ١١٥١٨

تليفون: ٢٦٣٤٧٩٧٦ - ٢٦٣٢١٧٥٣ تليفاكس: ٢٦٤٤٠٠٩٤

E-mail: darannshr@link.net



Bibliotheca Alexandrina



0679277

I.S.B.N 977-316-254-0